

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-149812

(P 2 0 0 3 - 1 4 9 8 1 2 A)

(43) 公開日 平成15年5月21日 (2003.5.21)

| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I        | ターマコード (参考) |       |
|----------------------------|------|------------|-------------|-------|
| G03F 7/039                 | 601  | G03F 7/039 | 601         | 2H025 |
| 7/004                      | 501  | 7/004      | 501         |       |
| H01L 21/027                |      | H01L 21/30 | 502         | R     |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全62頁)

(21) 出願番号 特願2001-343029 (P 2001-343029)

(22) 出願日 平成13年11月8日 (2001.11.8)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 児玉 邦彦

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AB14 AB16 AC03

AC08 AD03 BE07 BE10 BG00

CB08 CB14 CB41 CC04 CC20

FA17

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

(57) 【要約】

【課題】 解像性に優れ、露光から後加熱までの経時による性能変化が殆どなくプロセス許容性に優れ、且つ疎密依存性に優れたポジ型感光性組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 活性光線又は放射線の照射により、特定の芳香族スルホン酸を発生する化合物及び

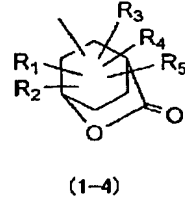
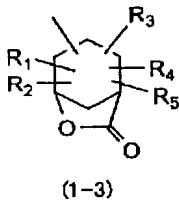
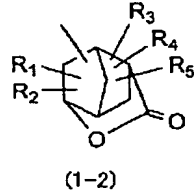
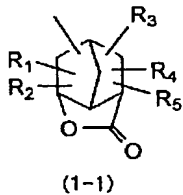
(B) 特定の基を含有する繰り返し単位を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

1

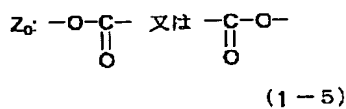
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 活性光線又は放射線の照射により、少なくとも1つのフッ素原子又は少なくとも1つのフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物及び (B) 下記一般式 (1-1) ~ (1-5) の少なくともいずれかで表される基を含有する繰り返し単位を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

## 【化1】



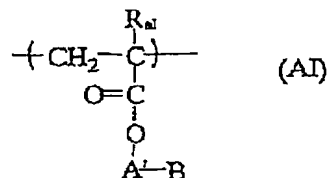
## 【化2】



一般式 (1-1) ~ (1-5) に於いて、 $R_1 \sim R_5$  は、同じでも異なってもよく、水素原子、水酸基、カルボキシ基又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基若しくはアルケニル基を表す。

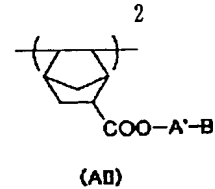
【請求項2】 一般式 (1-1) ~ (1-5) の少なくともいずれかで表される基を含有する繰り返し単位が、下記一般式 (A I) 又は (A I I) で表される繰り返し単位であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型感光性組成物。

## 【化3】



一般式 (A I) 中、 $R_{A1}$  は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。 $A'$  は、単結合又は2価の連結基を表す。 $B$  は、上記一般式 (1-1) ~ (1-5) の少なくともいずれかで表される基を表す。

## 【化4】



一般式 (A I I) 中、 $A'$  及び  $B$  は、それぞれ一般式 (A I) に於ける  $A'$  及び  $B$  と同義である。

【請求項3】 (A) 成分の化合物が、スルホニウム塩であることを特徴とする請求項1又は2に記載のポジ型

10 感光性組成物。

【請求項4】 更に、塩基性化合物及び、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【請求項5】 塩基性化合物が、アルキルアミン構造、エーテル結合を有するアルキルアミン構造、水酸基を有するアルキルアミン構造、アニリン構造、ピリジン構造、ジアザビシクロ構造、アンモニウムヒドロキシド構造、アンモニウムカルボキシレート構造及びイミダゾール構造から選ばれる少なくとも1種の構造を有する化合物であることを特徴とする請求項4に記載のポジ型感光性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトファブ리케이션工程に使用されるポジ型感光性組成物に関するものである。さらに詳しくは250nm以下の遠紫外線等を露光光源とする場合に好適なポジ型感光性組成物に関するものである。

30 好適なポジ型感光性組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 化学増幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0003】 KrFエキシマレーザーを露光光源とする場合には、主として248nm領域での吸収の小さい、ポリ(ヒドロキシステレン)を基本骨格とする樹脂を主成分に使用するため、高感度、高解像度で、且つ良好なパターンを形成し、従来のナフトキノンジアジド/ノボラック樹脂系に比べて良好な系となっている。

40 成分に使用するため、高感度、高解像度で、且つ良好なパターンを形成し、従来のナフトキノンジアジド/ノボラック樹脂系に比べて良好な系となっている。

【0004】 しかしながら、更に短波長の光源、例えばArFエキシマレーザー(193nm)を露光光源として使用する場合は、芳香族基を有する化合物が本質的に193nm領域に大きな吸収を示すため、上記化学増幅系でも十分ではなかった。また、193nm波長領域に吸収の小さいポリマーとして、ポリ(メタ)アクリレートの利用がJ. Vac. Sci. Technol., B

50 9, 3357 (1991) に記載されているが、この

3

ポリマーは一般に半導体製造工程で行われるドライエッチングに対する耐性が、芳香族基を有する従来のフェノール樹脂に比べ低いという問題があった。

【0005】また、特開2000-122294号公報には、脂環ラクトン構造を有する繰り返し単位を含有する樹脂を用いたレジスト組成物が記載されている。しかしながら、従来のレジスト組成物は、解像力の更なる改良が望まれていたし、レジスト膜に露光した後に後加熱までに時間が経過すると、解像力が低下する問題もあった。更に、疎密依存性の問題においても改善の余地があった。最近のデバイスの傾向として様々なパターンが含まれるためレジストには様々な性能が求められており、その1つに、疎密依存性がある。即ち、デバイスにはラインが密集する部分と、逆にラインと比較しスペースが広いパターン、更に孤立ラインが存在する。このため、種々のラインを高い再現性をもって解像することは重要である。しかし、種々のラインを再現させることは光学的な要因により必ずしも容易でなく、レジストによる解決方法も明確でないのが現状である。特に、前記の脂環式基を含有するレジスト系においては孤立パターンと密集パターンの性能差が顕著であり、改善が望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、解像力に優れ、レジスト膜に露光した後に後加熱までに時間が経過しても解像力が低下することがなく、且つ疎密依存性に優れたポジ型感光性組成物を提供することにある。

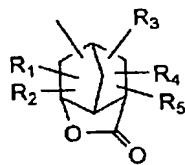
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討した結果、特定の構造の酸を発生する化合物及び特定の酸分解性樹脂を併用することによって、上記目的を達成し得ることを見出し、下記の本発明(1)～(5)を完成するに至った。

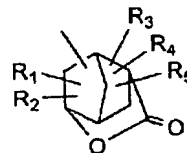
【0008】(1) (A) 活性光線又は放射線の照射により、少なくとも1つのフッ素原子又は少なくとも1つのフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物及び(B) 下記一般式(1-1)～(1-5)の少なくともいずれかで表される基を含有する繰り返し単位を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【0009】

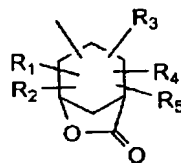
【化5】



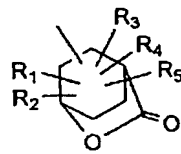
(1-1)



(1-2)



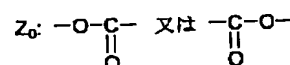
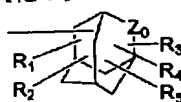
(1-3)



(1-4)

【0010】

【化6】



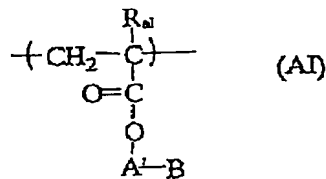
(1-5)

【0011】一般式(1-1)～(1-5)に於いて、 $R_1 \sim R_5$ は、同じでも異なってもよく、水素原子、水酸基、カルボキシル基又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基若しくはアルケニル基を表す。

【0012】(2) 一般式(1-1)～(1-5)の少なくともいずれかで表される基を含有する繰り返し単位が、下記一般式(AI)又は(AII)で表される繰り返し単位であることを特徴とする(1)に記載のポジ型感光性組成物。

【0013】

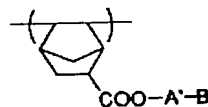
【化7】



【0014】一般式(AI)中、 $R_{11}$ は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。 $A'$ は、単結合又2価の連結基を表す。 $B$ は、上記一般式(1-1)～(1-5)の少なくともいずれかで表される基を表す。

【0015】

【化8】



(AII)

【0016】一般式(AII)中、 $A'$ 及び $B$ は、それぞれ一般式(AI)に於ける $A'$ 及び $B$ と同義である。

【0017】(3) (A) 成分の化合物が、スルホニ

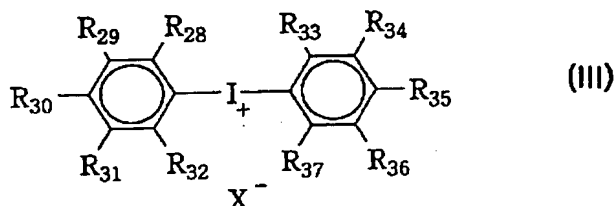
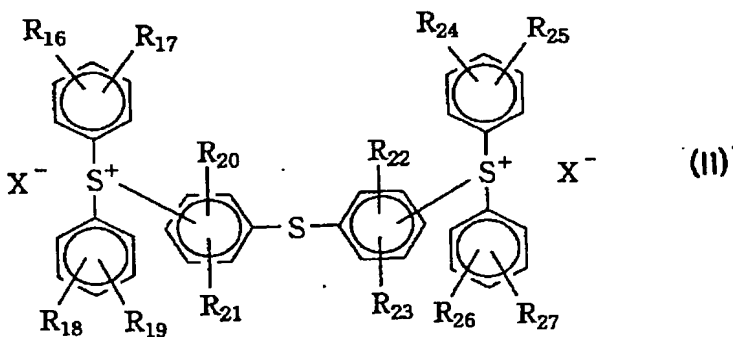
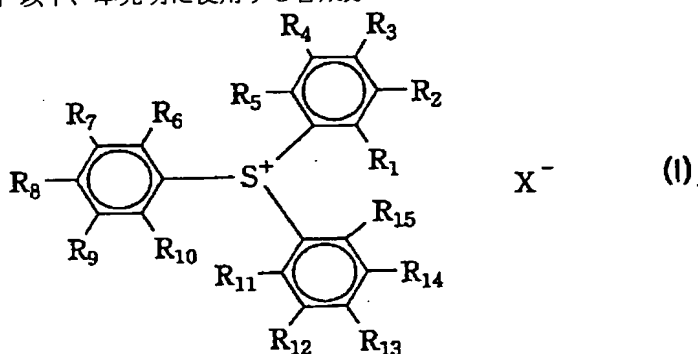
ウム塩であることを特徴とする(1)又は(2)に記載のポジ型感光性組成物。

【0018】(4) 更に、塩基性化合物及び、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【0019】(5) 塩基性化合物が、アルキルアミン構造、エーテル結合を有するアルキルアミン構造、水酸基を有するアルキルアミン構造、アニリン構造、ピリジン構造、ジアザビシクロ構造、アンモニウムヒドロキッド構造、アンモニウムカルボキシレート構造及びイミダゾール構造から選ばれる少なくとも1種の構造を有する化合物であることを特徴とする(4)に記載のポジ型感光性組成物。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する各成分に



【0022】式中、 $R_1 \sim R_{37}$ は、同一又は異なって、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は $-S-R_{38}$ 基を表す。 $R_{38}$ は、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基又はアリール基

について詳細に説明する。

《光酸発生剤》まず、(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)について説明する。本発明で用いられる光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により、少なくとも1つのフッ素原子又は少なくとも1つのフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物であり、フッ素原子及びフッ素原子を有する基の両方で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物でもよく、好ましくは下記一般式(I)～(III)で表される化合物である。芳香族スルホン酸としては、例えば、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸等を挙げることができる。

【0021】

【化9】

を表す。また、 $R_1 \sim R_{16}$ 、 $R_{16} \sim R_{17}$ 、 $R_{18} \sim R_{19}$ のうち、2つ以上が結合して、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環を形成していてもよい。 $X^-$ は、少なくとも1個のフッ素原子、少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖

状、分岐状あるいは環状アルキル基、少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシル基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基、少なくとも1個のフッ素原子を含有するアルキルまたはアリールスルホニル基、少なくとも1個のフッ素原子を含有するアルキルまたはアリールスルホニルオキシ基、少なくとも1個のフッ素原子を含有するアルキルまたはアリールスルホニルアミノ基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアリール基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアラルキル基、及び少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコキシカルボニル基、から選択された少なくとも1種を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸等の芳香族スルホン酸のアニオンを示す。

【0023】一般式(I)～(III)において、 $R_1 \sim R_{3,7}$ の直鎖状、分岐状アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。 $R_1 \sim R_{3,7}$ の直鎖状、分岐状アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。環状アルコキシ基としては、シクロペンチルオキシ基、例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基が挙げられる。

【0024】 $R_1 \sim R_{3,7}$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 $R_{3,8}$ のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数6～14個のものが挙げられる。これらの置換基として好ましくは、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、沃素原子）、炭素数6～10個のアリール基、炭素数2～6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0025】また、 $R_1 \sim R_{1,6}$ 、 $R_{1,6} \sim R_{1,7}$ 、 $R_{1,8} \sim R_{3,7}$ のうち、2つ以上が結合して形成する、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環としては、例えば、フラン環、ジヒドロフラン環、ピラン環、トリヒドロピラン環、チオフェン環、ピロール環等を挙げることができる。

【0026】一般式(I)～(III)において、 $X'$ は下記基から選択される少なくとも1種を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホ

ン酸等の芳香族スルホン酸のアニオンである。

少なくとも1個のフッ素原子

少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基

少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシル基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基

少なくとも1個のフッ素原子を含有するアルキルまたはアリールスルホニル基

少なくとも1個のフッ素原子を含有するアルキルまたはアリールスルホニルオキシ基

少なくとも1個のフッ素原子を含有するアルキルまたはアリールスルホニルアミノ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアリール基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアラルキル基及び

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコキシカルボニル基

20 【0027】上記直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはフロロメチル基、ジフロロメチル基、トリフロロメチル基、ペンタフロロエチル基、2, 2, 2-トリフロロエチル基、ヘptaフロロプロピル基、ヘptaフロロイソプロピル基、パーフロロブチル基、パーフロロオクチル基、パーフロロデシル基、パーフロロシクロヘキシル基等を挙げることができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1～4のパーフロロアルキル基が好ましい。

30 【0028】上記直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメトキシ基、ペンタフロロエトキシ基、ヘptaフロロイソプロピルオキシ基、パーフロロブトキシ基、パーフロロオクチルオキシ基、パーフロロデシルオキシ基、パーフロロシクロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1～4のパーフロロアルコキシ基が好ましい。

40 【0029】上記アシル基としては、炭素数が2～12であって、1～23個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロアセチル基、フロロアセチル基、ペンタフロロプロピオニル基、ペンタフロロベンゾイル基等を挙げることができる。

50 【0030】上記アシロキシ基としては、炭素数が2～12であって、1～23個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロアセトキシ基、フロロアセトキシ基、ペンタフロロプロピオニルオキシ基、ペンタフロロベンゾイルオキシ基等を挙げることができる。

【0031】上記アルキルまたはアリールスルホニル基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子を含有するものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニル基、ペンタフロロエタンスルホニル基、パーフロロブタンスルホニル基、パーフロロオクタンスルホニル基、ペンタフロロベンゼンスルホニル基、4-トリフロロメチルベンゼンスルホニル基等を挙げることができる。

【0032】上記アルキルまたはアリールスルホニルオキシ基としては、炭素数が1～12であって、1～25 10 個のフッ素原子を含有するものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニルオキシ、パーフロロブタンスルホニルオキシ基、4-トリフロロメチルベンゼンスルホニルオキシ基等を挙げることができる。

【0033】上記アルキルまたはアリールスルホニルアミノ基としては、炭素数が1～12であって、1～25 個のフッ素原子を含有するものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニルアミノ基、パーフロロブタンスルホニルアミノ基、パーフロロオクタンスルホニルアミノ基、ペンタフロロベンゼンスルホニルアミノ基等 20 を挙げることができる。

【0034】上記アリール基としては、炭素数が6～14であって、1～9個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはペンタフロロフェニル基、4-トリフロロメチルフェニル基、ヘプタフロロナフチル基、ノナフロロアントラニル基、4-フロロフェニル基、2, 4-ジフロロフェニル基等を挙げることができる。

【0035】上記アラルキル基としては、炭素数が7～10であって、1～15個のフッ素原子で置換されてい 30

るものが好ましい。具体的にはペンタフロロフェニルメチル基、ペンタフロロフェニルエチル基、パーフロロベンジル基、パーフロロフェネチル基等を挙げることができる。

【0036】上記アルコキシカルボニル基としては、炭素数が2～13であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメトキシカルボニル基、ペンタフロロエトキシカルボニル基、ペンタフロロフェノキシカルボニル基、パーフロロブトキシカルボニル基、パーフロロオクチルオキシカルボニル基等を挙げることができる。

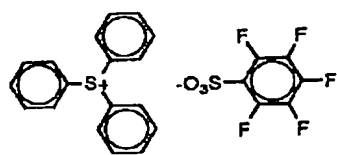
【0037】最も好ましいX<sup>-</sup>としてはフッ素原子で置換されたベンゼンスルホン酸アニオン、トリフロロメチル基で置換されたベンゼンスルホン酸アニオンであり、中でもペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、2-または3-または4-トリフロロメチルベンゼンスルホン酸アニオン、3, 5-ビストリフロロメチルベンゼンスルホン酸アニオンが特に好ましい。

【0038】また、上記含フッ素置換基を有する芳香族スルホン酸は、さらに直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基（これらの炭素数範囲は前記のものと同様）、ハロゲン（フッ素を除く）、水酸基、ニトロ基等で置換されてもよい。

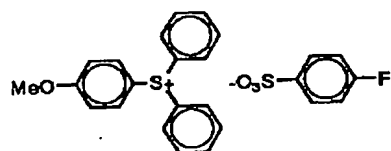
【0039】一般式（I）で表される成分（A）の好ましい具体例を以下に示す。

【0040】

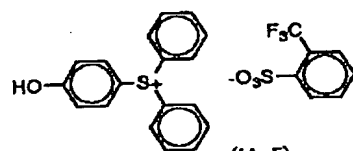
【化10】



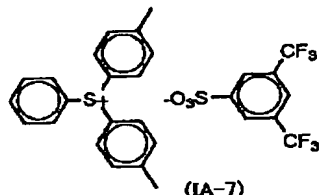
(IA-1)



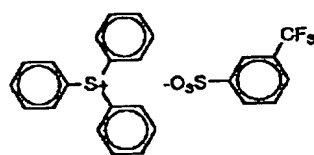
(IA-3)



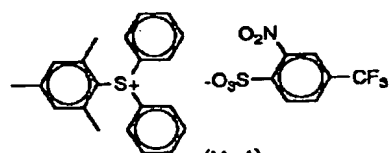
(IA-5)



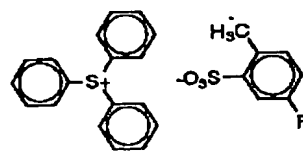
(IA-7)



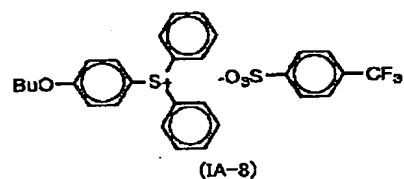
(IA-2)



(IA-4)



(IA-6)



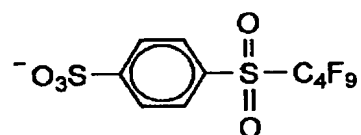
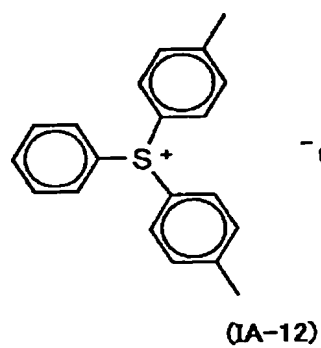
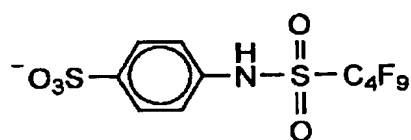
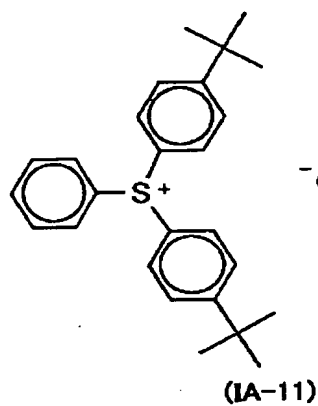
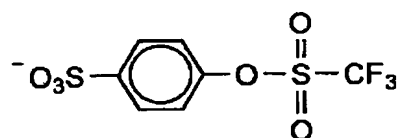
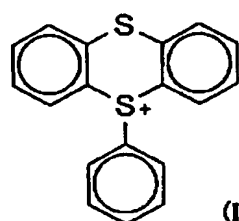
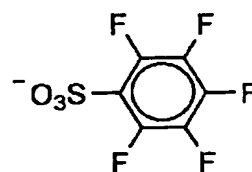
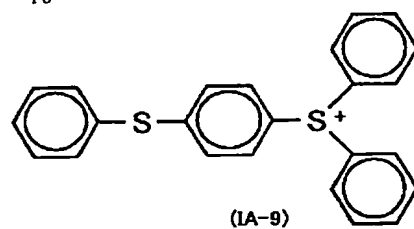
(IA-8)

【 0 0 4 1 】

【 化 1 1 】

13

14



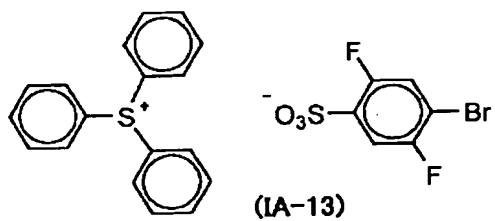
[0042]  
[化12]



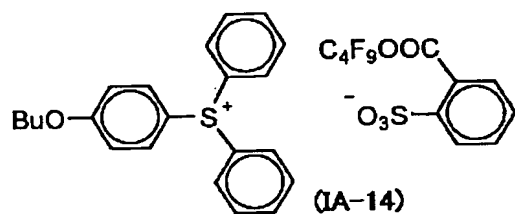
[ 0 0 4 3 ]

[ 化 1 3 ]

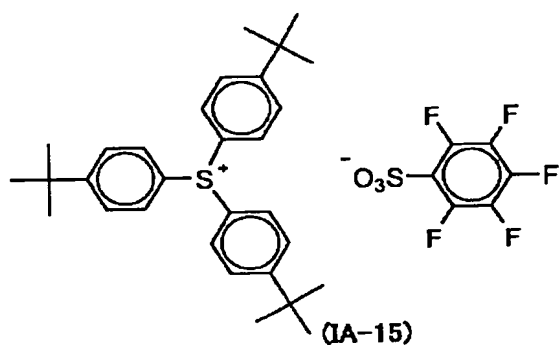
15



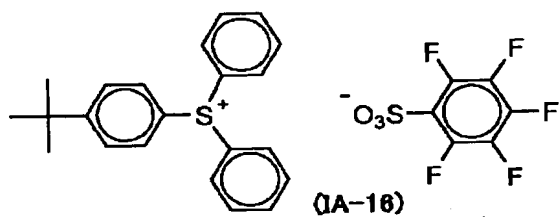
(IA-13)



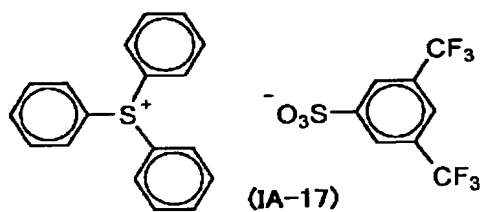
(IA-14)



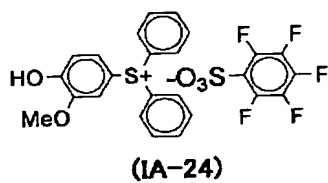
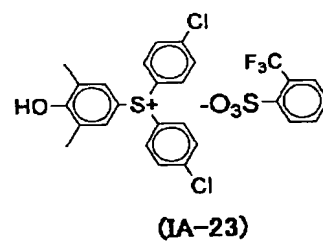
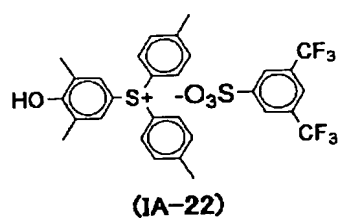
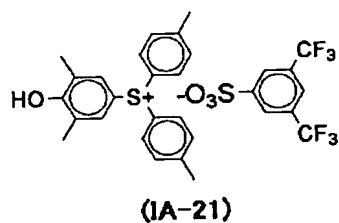
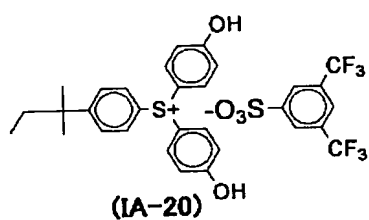
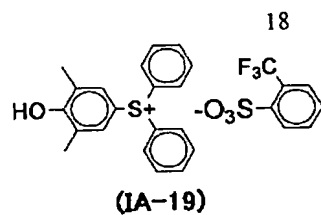
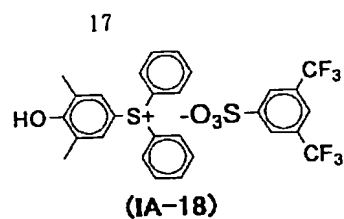
(IA-15)



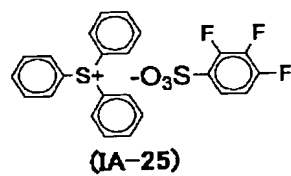
(IA-16)



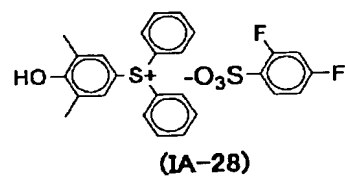
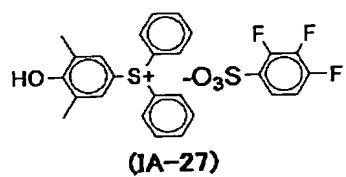
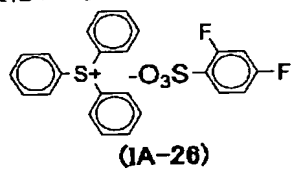
(IA-17)



【 0 0 4 4 】



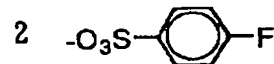
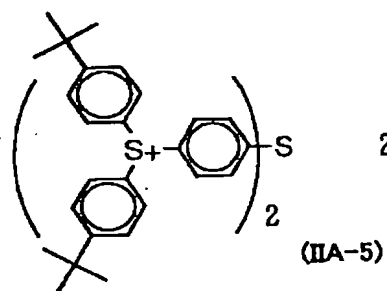
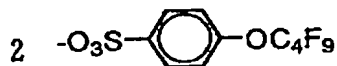
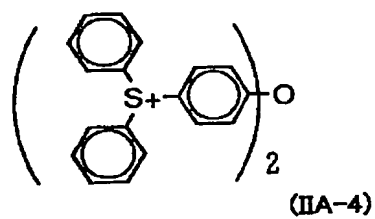
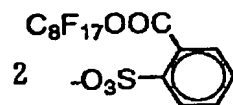
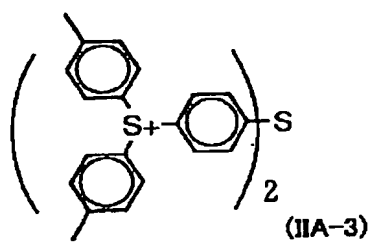
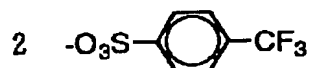
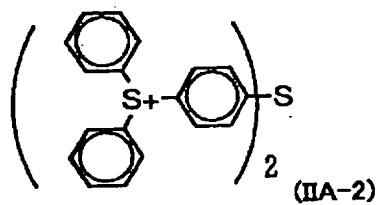
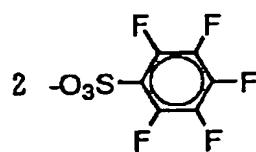
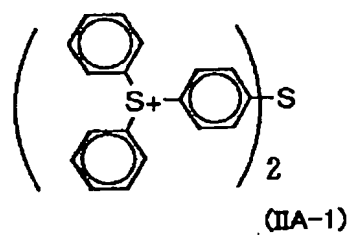
【 化 1 4 】



【 0 0 4 5 】 一般式 (II) で表される成分 (A) の好ましい具体例を以下に示す。

【 0 0 4 6 】  
【 化 1 5 】

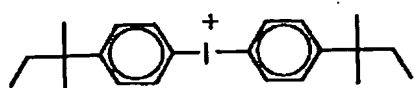
19



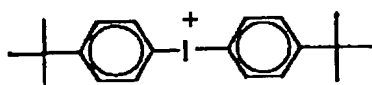
【0047】一般式 (III) で表される成分 (A) の好ましい具体例を以下に示す。

40 【0048】  
【化16】

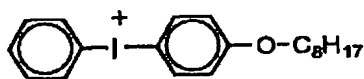
21



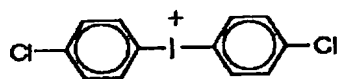
(III A-1)



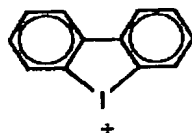
(III A-2)



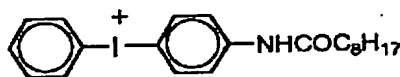
(III A-3)



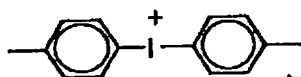
(III A-4)



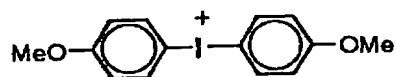
(III A-5)



(III A-6)

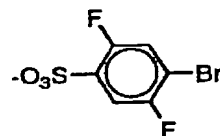
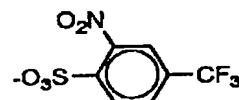
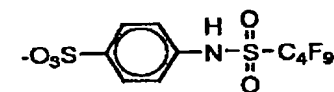
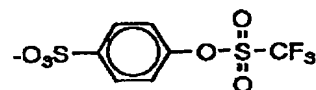
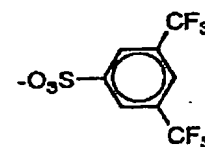
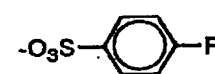
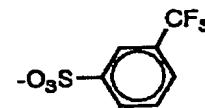
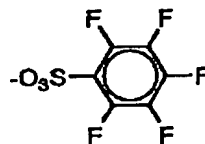


(III A-7)



(III A-8)

22

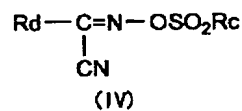


【0049】また、一般式 (IV) ~ (VII) で表される化合物も本発明の成分 (A) として好ましい。

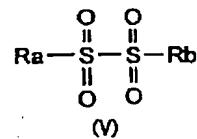
【0050】

【化17】

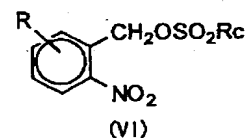
40



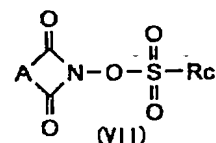
(IV)



(V)



(VI)



(VII)

【0051】式中、Ra、Rbは、同一でも異なっているてもよく、置換していてもよい直鎖、分岐、または環状アルキル基、置換していてもよいアリール基、置換して

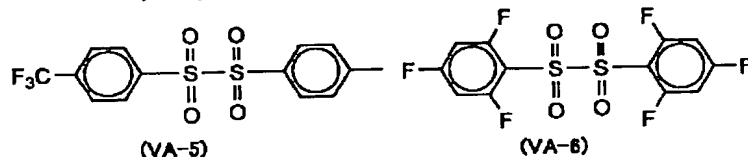
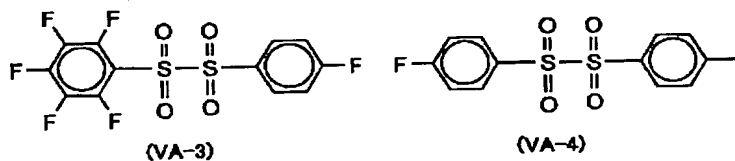
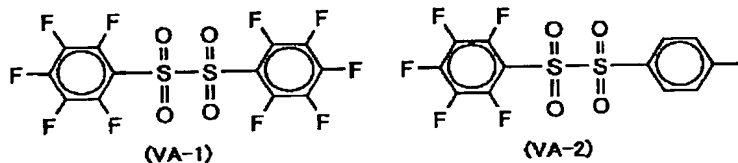
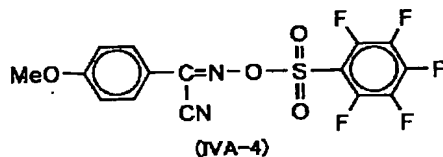
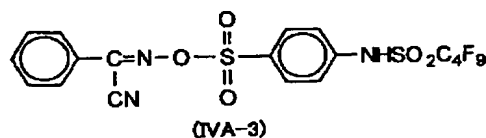
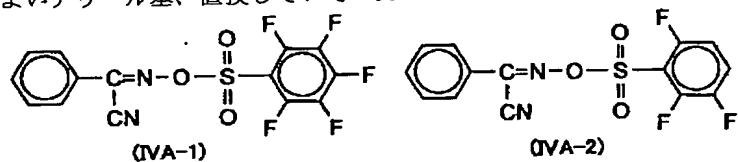
いてもよいヘテロアリール基、置換していてもよいアルキル基を示す。ただし R a, R b のうちの少なくとも一方は少なくとも 1 つのフッ素原子又は少なくとも 1 つのフッ素原子を有する基で置換されたフェニル基、ナフタレン基、またはアントラセン基を示す。

【0052】 R c は、少なくとも 1 つのフッ素原子又は少なくとも 1 つのフッ素原子を有する基で置換されたフェニル基、ナフタレン基、またはアントラセン基を示す。R d は、置換していてもよい直鎖、分岐、環状アルキル基、置換していてもよいアリール基、置換して

もよいヘテロアリール基、置換していてもよいアルキル基を示す。R は、水素原子、置換していてもよい直鎖、分岐、環状アルキル基、ニトロ基、アルコキシ基を示す。A は置換または無置換のアルキレン基、アリーレン基、またはアルケニレン基を表す。一般式 (I V) ~ (V I I) で表される成分 (A) の好ましい具体例を以下に示す。

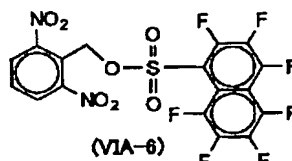
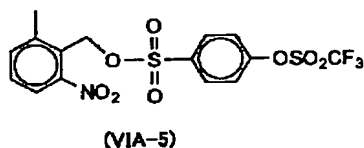
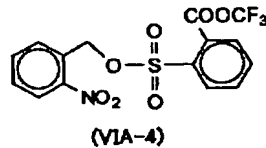
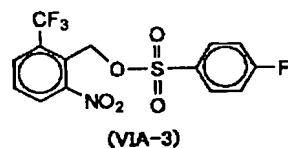
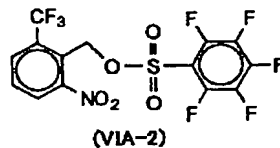
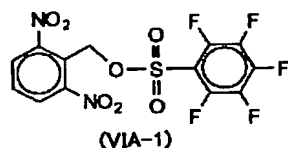
【0053】

【化 18】



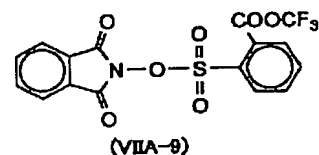
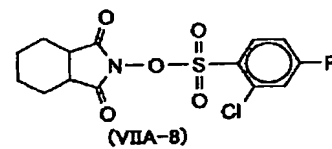
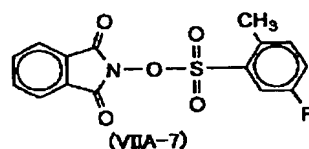
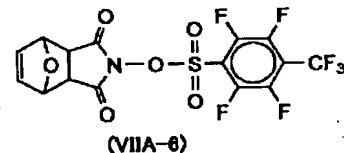
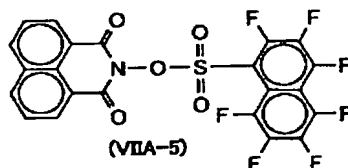
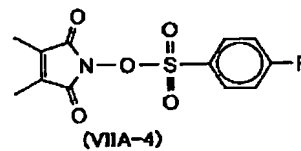
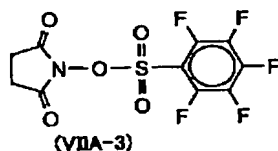
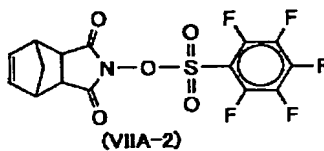
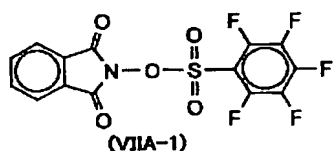
【0054】

40 【化 19】



【 0 0 5 5 】

【 化 2 0 】



【 0 0 5 6 】 一般式 (I) ~ (VII) で表される成分 (A) は、1 種あるいは 2 種以上を併用して用いてもよい。成分 (A) の含量は、本発明のポジ型感光性組成物の固形分に対し、通常 0.1 ~ 20 重量%、好ましくは 0.5 ~ 10 重量%、更に好ましくは 1 ~ 7 重量%である。

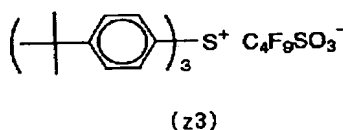
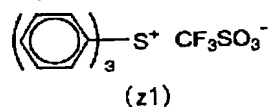
【 0 0 5 7 】 一般式 (I)、(II) の化合物は、例えばアリールマグネシウムブロミド等のアリールグリニヤール試薬と、置換又は無置換のフェニルスルホキシドとを

反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するスルホン酸と塩交換する方法、置換あるいは無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物とをメタンスルホン酸/五酸化ニリンあるいは塩化アルミニウム等の酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、又はジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅等の触媒を用いて縮合、塩交換する方法等によって合成することができる。式 (III) の化合物は過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させることにより合

成することができる。また、塩交換に用いるスルホン酸あるいはスルホン酸塩は、市販のスルホン酸クロリドを加水分解する方法、芳香族化合物とクロロスルホン酸とを反応する方法、芳香族化合物とスルファミン酸とを反応する方法等によって得ることができる。

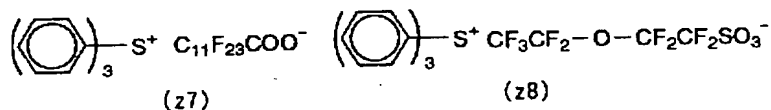
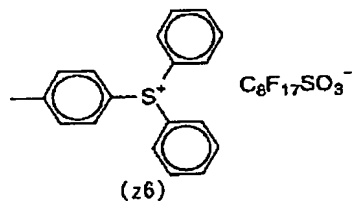
【0058】(A)成分以外の併用しうる酸発生化合物本発明においては、成分(A)以外に、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物を更に併用してもよい。本発明の(A)成分と併用しうる光酸発生剤の使用量は、モル比(成分(A)/その他の酸発生剤)で、通常100/0~20/80、好ましくは100/0~40/60、更に好ましくは100/0~50/50である。特に芳香環構造を有する光酸発生剤を併用する場合、その使用量は、重量比で全酸発生剤の60%以下が好ましく、更に好ましくは50%以下である。そのような併用可能な光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0059】たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネ



【0064】

【化22】



【0066】

ート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、*o*-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。特に好ましくは、スルホニウム塩であり、トリアリールスルホニウム塩、フェナシルスルホニウム塩、2-オキソアルキル基を有するスルホニウム塩が最も好ましい。

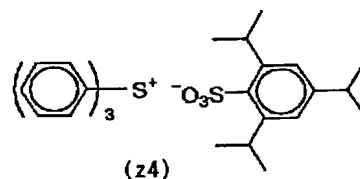
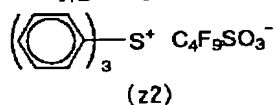
【0060】また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0061】さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0062】併用してもよい活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

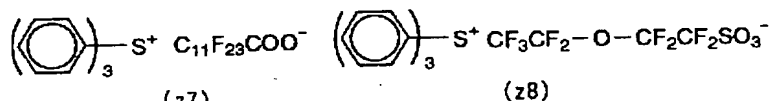
【0063】

【化21】



【0065】

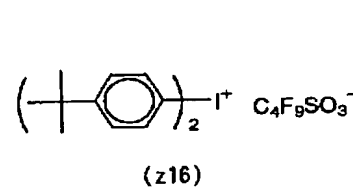
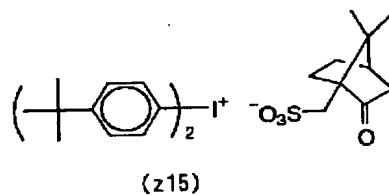
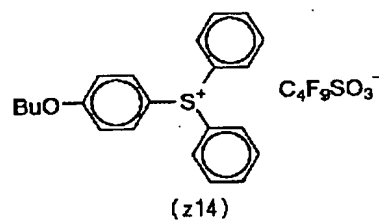
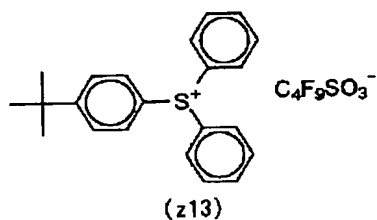
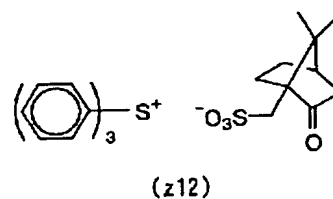
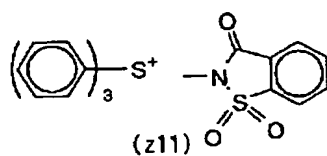
【化23】



【化24】

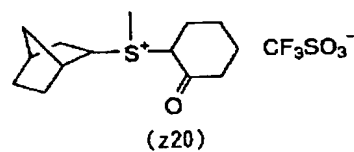
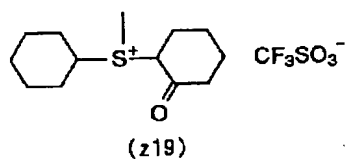
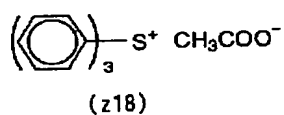
29

30



[0067]  
【化25】

[0068]  
20 【化26】

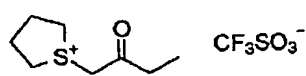


[0069]

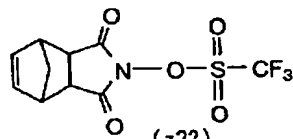
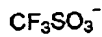
30 【化27】



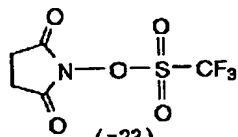
31



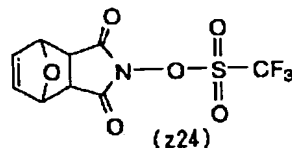
(z21)



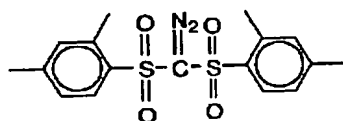
(z22)



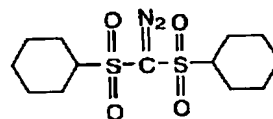
(z23)



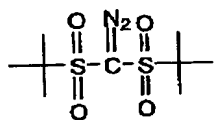
(z24)



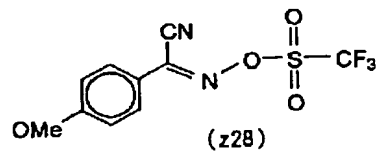
(z25)



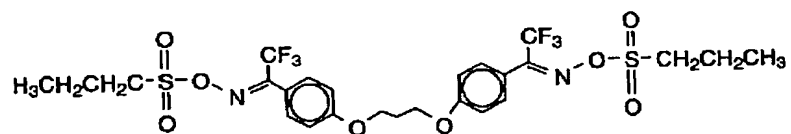
(z26)



(z27)



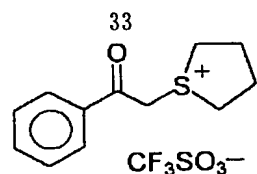
(z28)



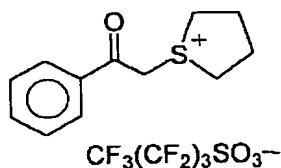
(z29)

[ 0 0 7 0 ]

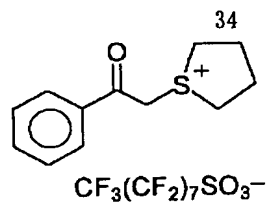
[ 化 2 8 ]



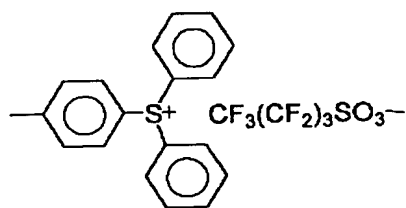
( z 30 )



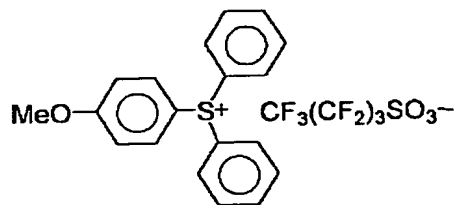
( z 31 )



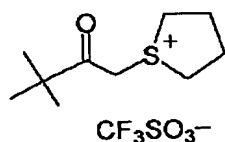
( z 32 )



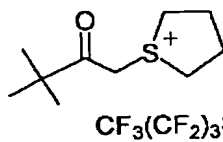
( z 33 )



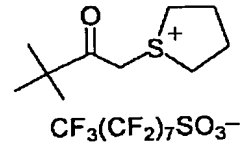
( z 34 )



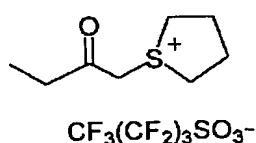
( z 35 )



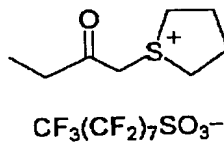
( z 36 )



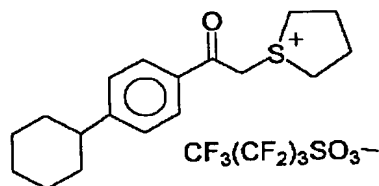
( z 37 )



( z 38 )

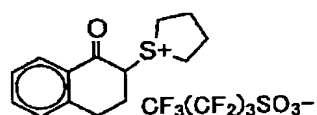


( z 39 )

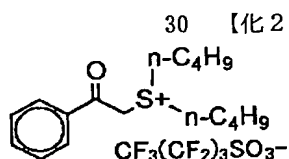


( z 40 )

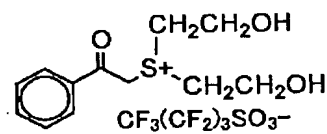
【 0 0 7 1 】



( z 41 )



( z 42 )



( z 43 )

【 0 0 7 2 】 ≪ ( B ) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂 ( 「 酸分解性樹脂 」 ともしう ) ≫

【 0 0 7 3 】 本発明の ( B ) 酸分解性樹脂としては、前記一般式 ( 1 - 1 ) ~ ( 1 - 5 ) の少なくともいずれかで表される基を含有する繰り返し単位を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂が使用される。

【 0 0 7 4 】 一般式 ( 1 - 1 ) ~ ( 1 - 5 ) に於いて、R<sub>1</sub> ~ R<sub>6</sub> は、同じでも異なってもよく、水素原子、水酸基、カルボキシ基又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基若しくはアルケニル基を表す。

【 0 0 7 5 】 一般式 ( 1 - 1 ) ~ ( 1 - 5 ) において、

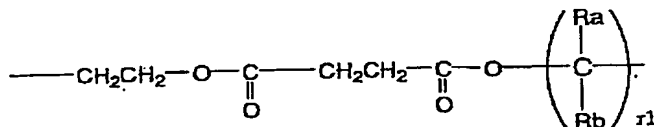
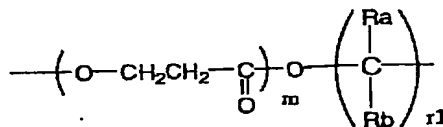
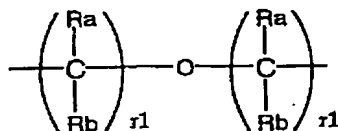
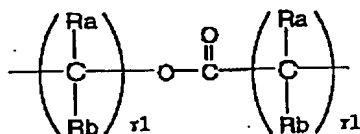
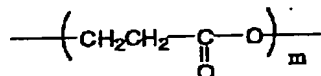
R<sub>1</sub> ~ R<sub>6</sub> におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 12 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。R<sub>1</sub> ~ R<sub>6</sub> におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数 3 ~ 8 個のものが好ましい。R<sub>1</sub> ~ R<sub>6</sub> のアルコキシカルボニル基におけるアルキル基としては、上記のアルキ

ル基、シクロアルキル基を挙げることができる。R<sub>1</sub> ~ R<sub>6</sub>におけるアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2~6個のものが好ましい。

【0076】また、上記アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルケニル基の更なる置換基としては、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0077】一般式(1-1)~(1-5)で表される基を有する繰り返し単位として好ましいものとして、前記一般式(AI)で表される繰り返し単位が挙げられる。

【0078】一般式(AI)中、R<sub>1</sub>は、水素原子、ハ



【0082】上記式において、Ra、Rbは、同じでも異なってもよく、水素原子、水酸基、アルキル基、置換アルキル基又はアルコキシ基を表す。r1は、1~10の整数を表す。mは1~3の整数を表す。

【0083】Ra、Rbのアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ

ロゲン原子又はアルキル基を表す。A'は、単結合又は2価の連結基を表す。Bは、一般式(1-1)~(1-5)の少なくともいずれかで表される基を表す。

【0079】R<sub>1</sub>のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。R<sub>1</sub>のアルキル基としては、一般式(1-1)~(1-5)に於けるアルキル基と同様のものを挙げることができる。

【0080】A'の2価の連結基としては、例えば、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、若しくはこれらを組み合わせた2価の連結基を挙げることができる。A'において、該組み合わせた2価の基としては、例えば下記式のものが挙げられる。

【0081】

【化30】

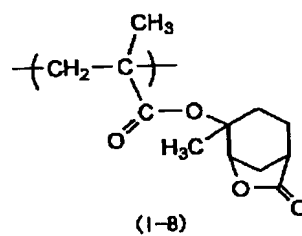
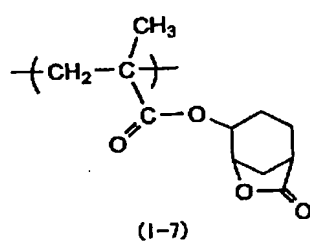
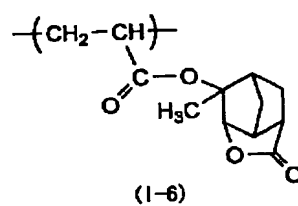
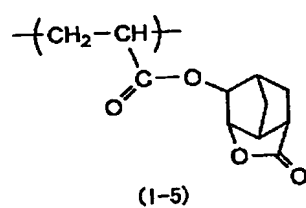
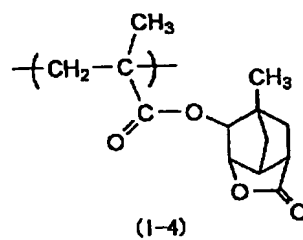
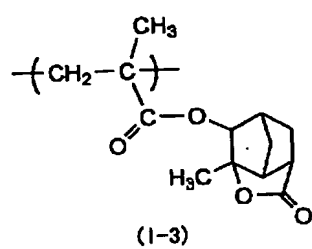
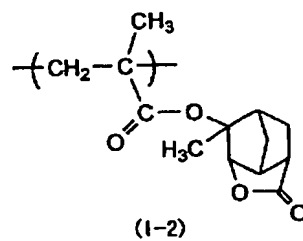
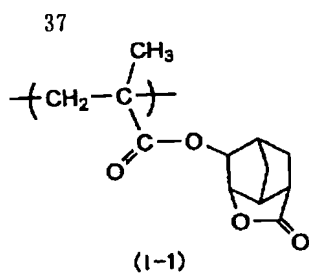
基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。

【0084】一般式(AI)に於いて、A'は、一般式(1-1)~(1-5)で表される基を構成する炭素原子のいずれの位置で結合してもよい。

【0085】以下に、一般式(AI)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0086】

【化31】

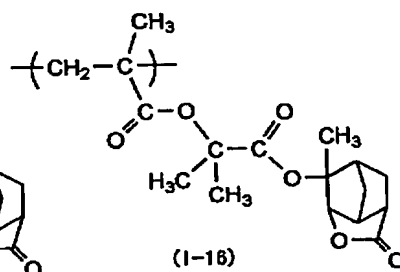
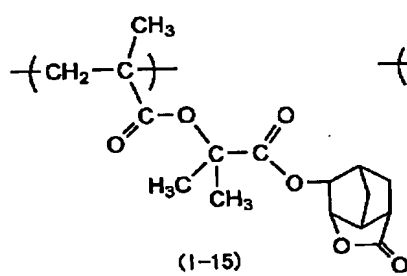
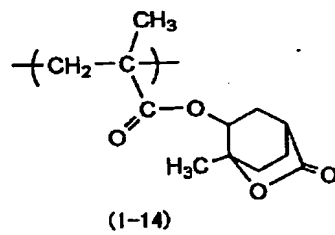
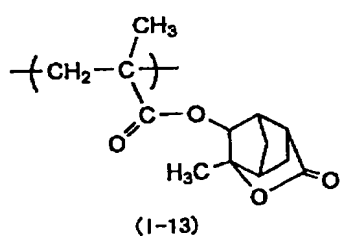
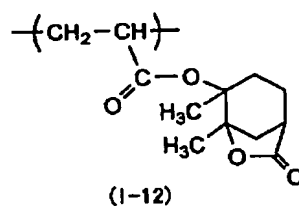
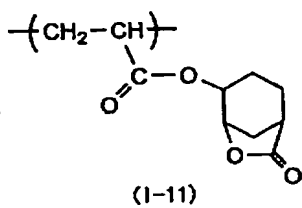
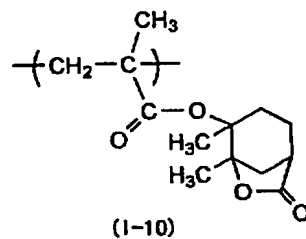
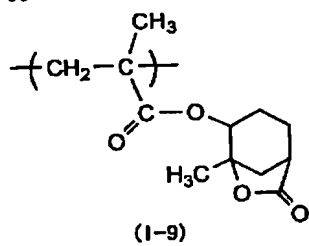


【 0 0 8 7 】

【 化 3 2 】

39

40

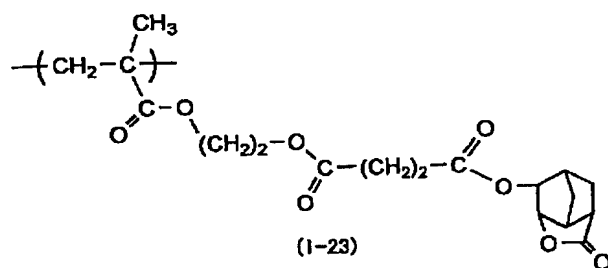
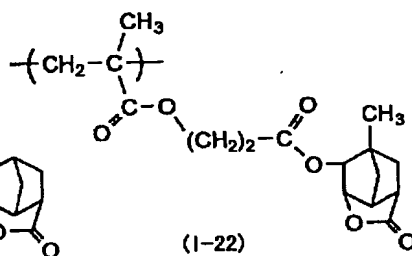
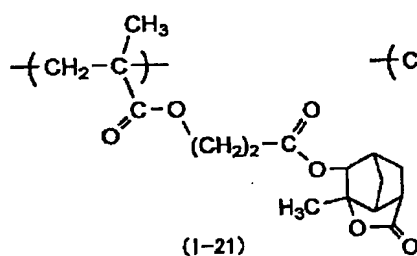
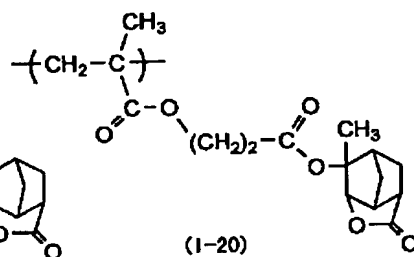
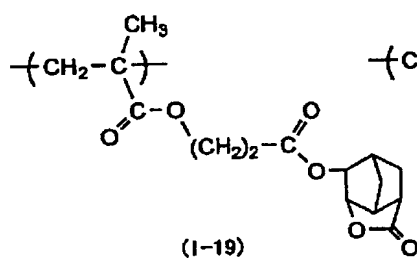
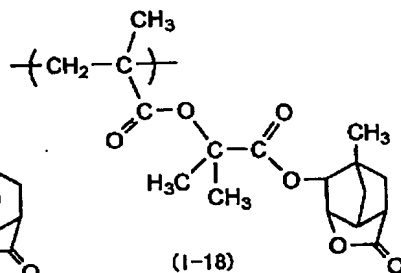
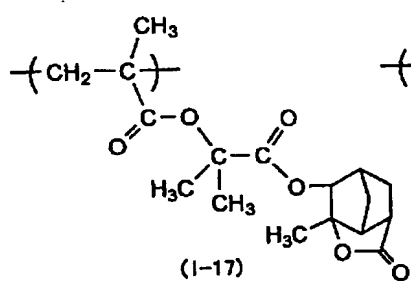


[ 0 0 8 8 ]

[ 化 3 3 ]

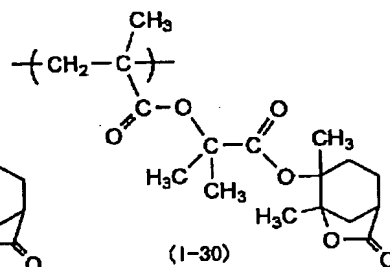
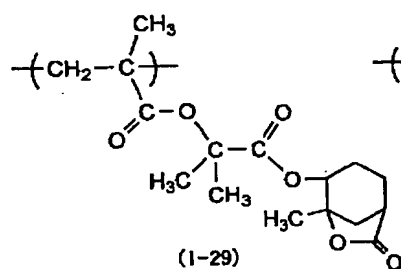
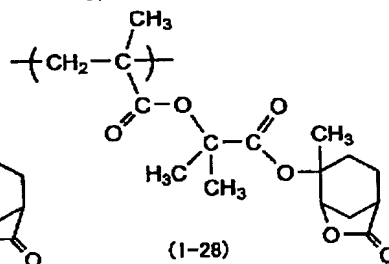
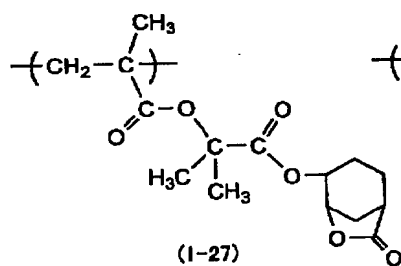
41

42



[ 0 0 8 9 ]

[ 化 3 4 ]

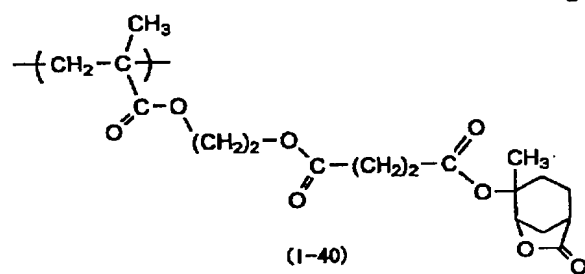
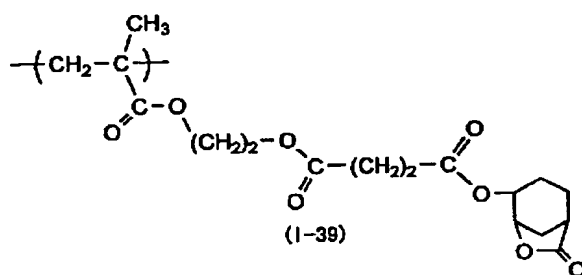
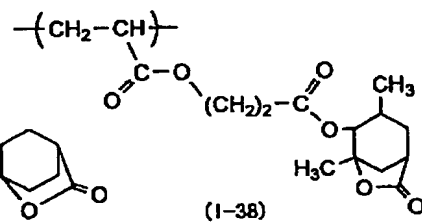
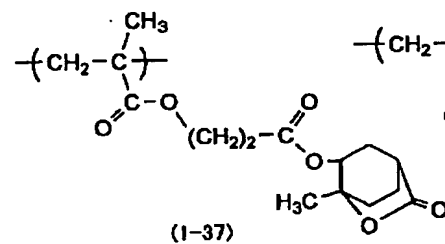
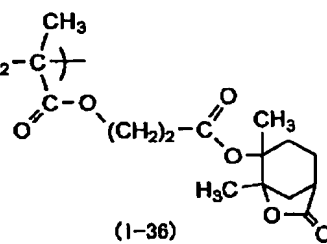
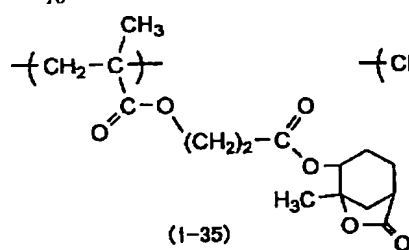


[ 0 0 9 0 ]

[ 化 3 5 ]

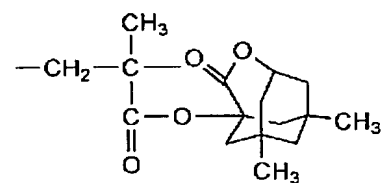
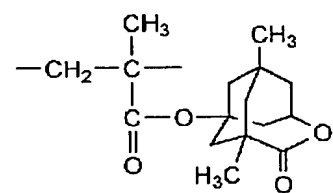
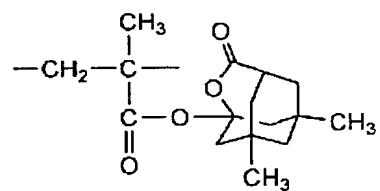
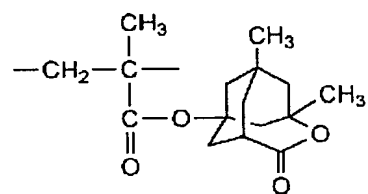
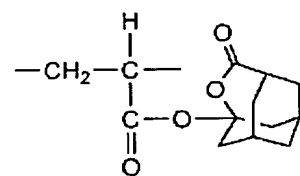
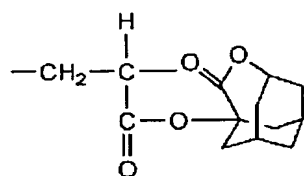
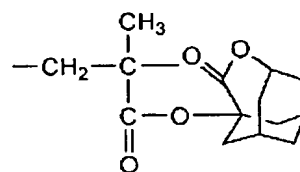
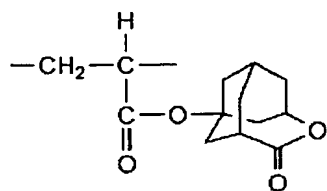
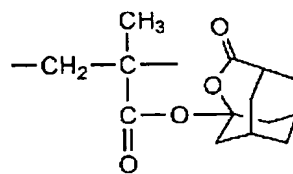
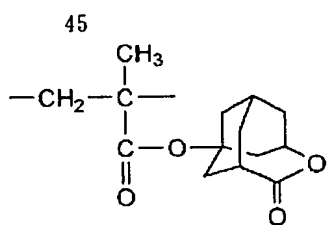
43

44



[ 0 0 9 1 ]

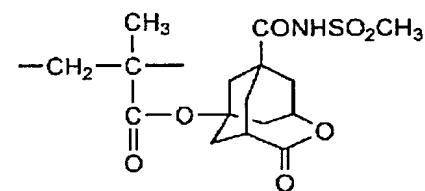
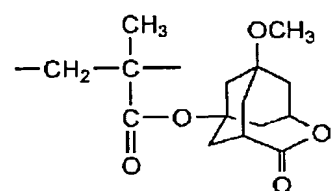
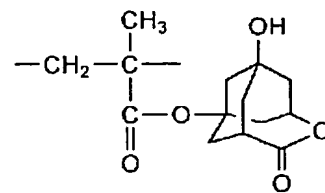
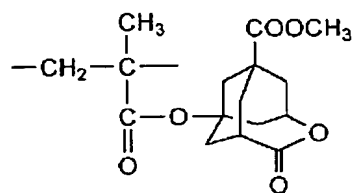
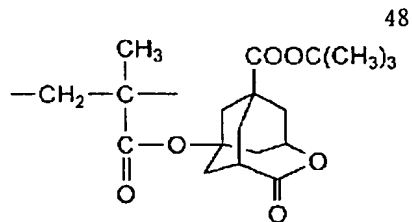
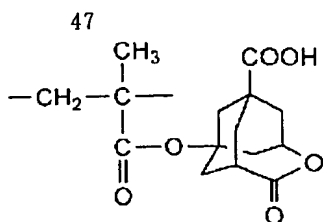
[ 化 3 6 ]



【 0 0 9 2 】

【 化 3 7 】





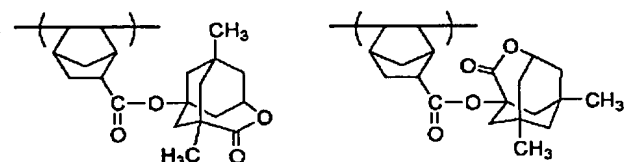
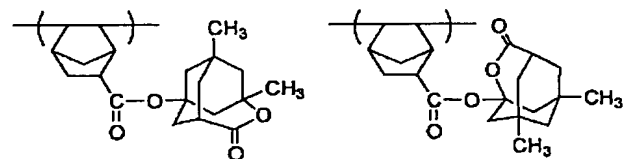
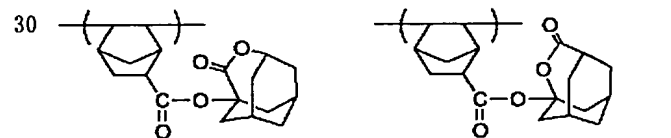
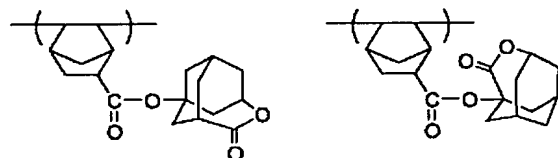
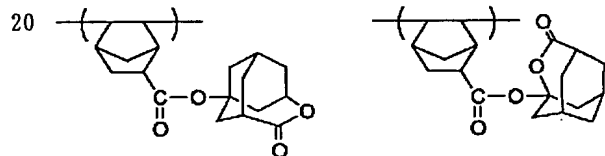
【0093】前記一般式(1-1)～(1-5)のいずれかで表される基を含有する繰り返し単位としては、前記一般式(AII)で表される繰り返し単位も好ましい。

【0094】一般式(AII)に於けるA'及びBは、それぞれ一般式(AI)に於けるA'及びBと同義である。

【0095】以下に、一般式(AII)で表される繰り返し単位の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0096】

【化38】

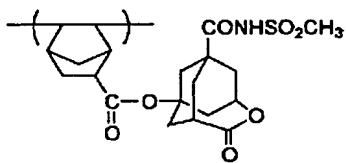
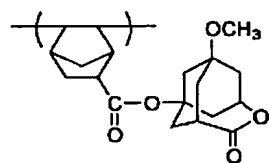
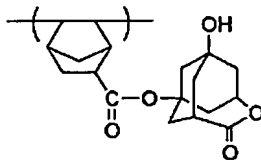
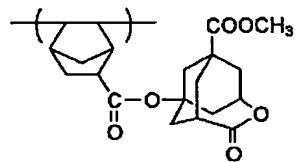
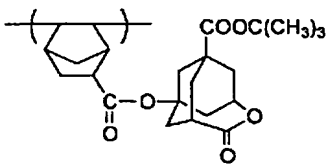
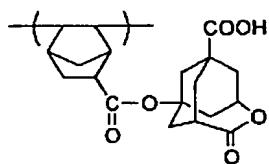


【0097】

【化39】

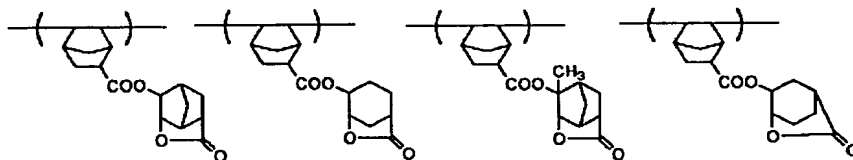
49

50



【0098】

【化40】

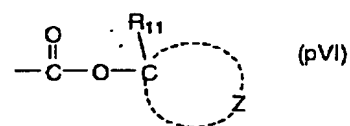
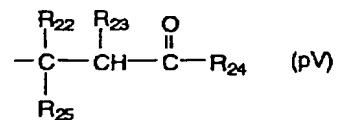
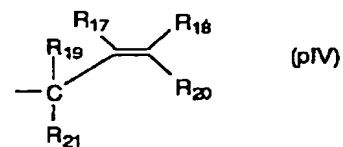
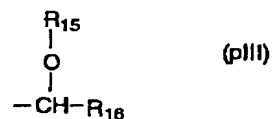
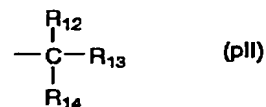
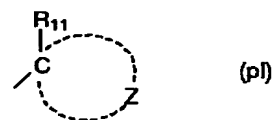


【0099】本発明に於ける（B）成分の酸分解性樹脂は、下記一般式（pI）～一般式（pVI）で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び下記一般式（II）で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。

【0100】

【化41】

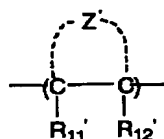
30



【0101】(式中、 $R_{11}$ は、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基又は $sec$ -ブチル基を表し、 $Z$ は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。 $R_{12} \sim R_{15}$ は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つ、もしくは $R_{15}$ 、 $R_{16}$ のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。 $R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 $R_{19}$ 、 $R_{21}$ のいずれかは炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。 $R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 $R_{23}$ と $R_{24}$ は、互いに結合して環を形成していてもよい。)

【0102】

【化42】



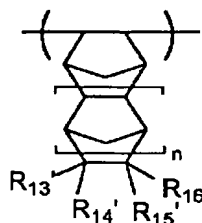
(II)

【0103】式(II)中： $R_{11}'$ 、 $R_{12}'$ は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $Z'$ は、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

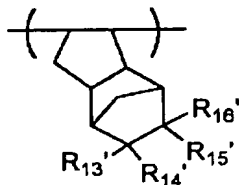
【0104】また、上記一般式(II)は、下記一般式(II-A)又は一般式(II-B)であることが更に好ましい。

【0105】

【化43】



(II-A)



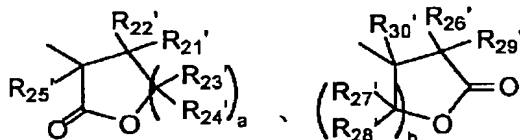
(II-B)

【0106】式(II-A)、(II-B)中： $R_{13}' \sim R_{16}'$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-COOH$ 、 $-COOR_6$ 、酸の作用により分解す

る基、 $-C(=O)-X-A'-R_{17}'$ 、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。ここで、 $R_6$ は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は下記の $-Y$ 基を表す。 $X$ は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NH-SO_2-$ 又は $-NH-SO_2-NH-$ を表す。 $A'$ は単結合又は2価の連結基を表す。また、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも2つが結合して環を形成していてもよい。 $n$ は0又は1を表す。 $R_{17}'$ は、 $-COOH$ 、 $-COOR_6$ 、 $-CN$ 、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-CO-NH-R_6$ 、 $-CO-NH-SO_2-R_6$ 又は下記の $-Y$ 基を表す。 $R_6$ は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。 $-Y$ 基；

【0107】

【化44】



20

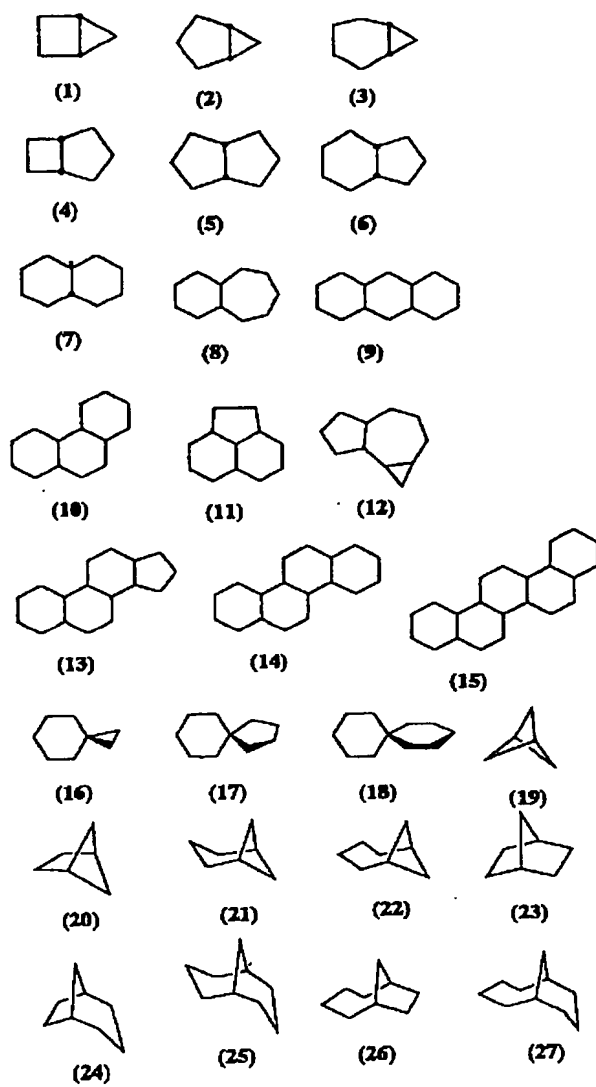
【0108】( $-Y$ 基中、 $R_{21}' \sim R_{30}'$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $a$ 、 $b$ は1又は2を表す。)

【0109】一般式(pI)~(pVI)において、 $R_{11} \sim R_{25}$ におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1~4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基等が挙げられる。また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0110】 $R_{11} \sim R_{25}$ における脂環式炭化水素基あるいは $Z$ と炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6~30個が好ましく、特に炭素数7~25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例(以下、脂環式部分構造例Aともいう)を示す。

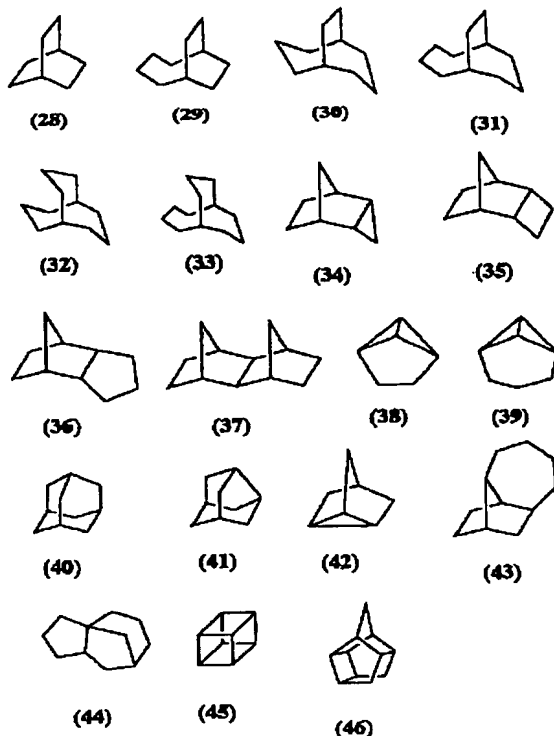
【0111】

【化45】



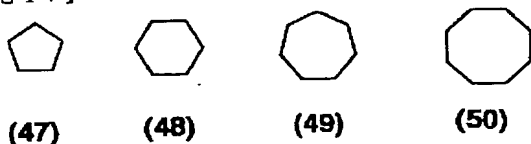
【 0 1 1 2 】

【 化 4 6 】



【0113】

【化47】



【0114】本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。

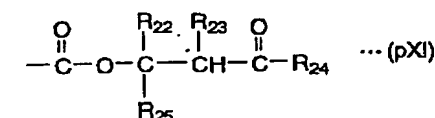
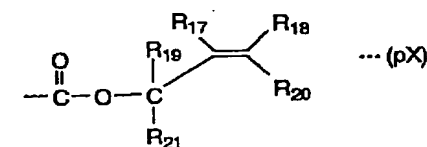
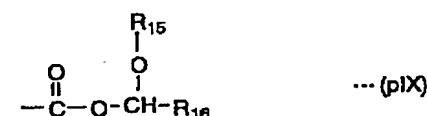
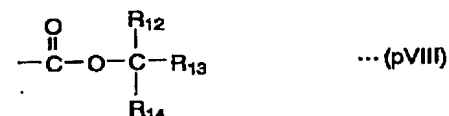
【0115】これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個

のものを挙げることができる。

【0116】上記樹脂における一般式 (pI) ~ (pVI) で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。上記樹脂における一般式 (pI) ~ (pVI) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくは下記一般式 (pVII) ~ (pXI) で表される基が挙げられる。

【0117】

【化48】

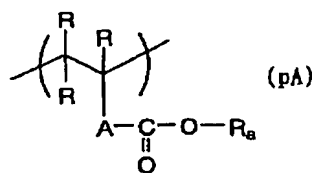


【0118】ここで、 $R_{11} \sim R_{16}$  ならびに  $Z$  は、それぞれ前記定義に同じである。上記樹脂において、一般式 (pI) ~ (pVI) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (pA) で示される繰り返し単位が好ましい。

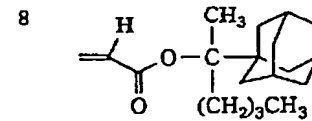
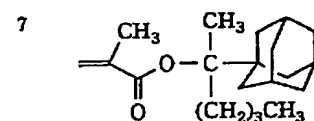
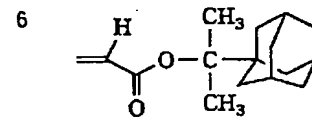
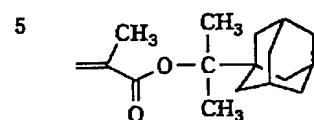
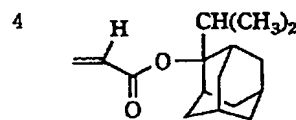
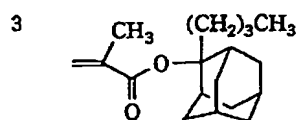
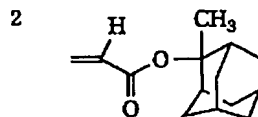
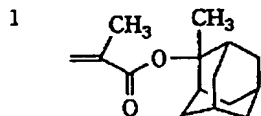
【0119】

【化49】

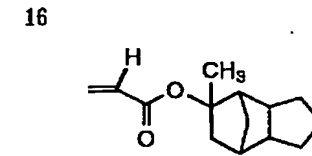
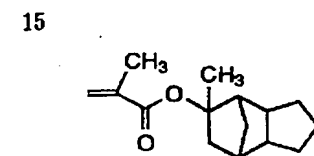
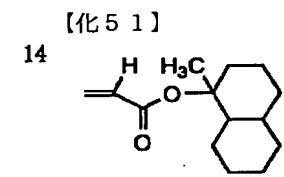
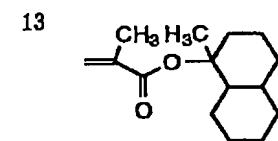
57



【0120】ここで、Rは、水素原子、ハロゲン原子又は1～4個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数のRは、各々同じでも異なってもよい。Aは、単結合、アルキレ



【0123】



【0124】

58

ン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。Raは、上記式(pI)～(pVI)のいずれかの基を表す。

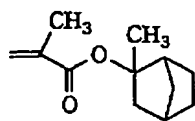
【0121】以下、一般式(pA)で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

【0122】

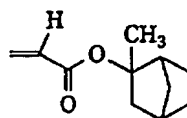
【化50】

【化51】

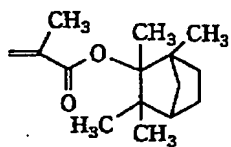
【化52】

59  
17

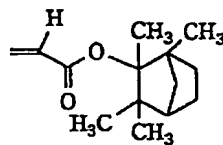
18



19



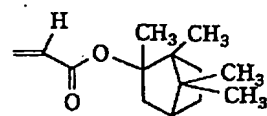
20



21



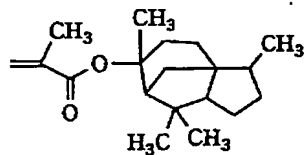
22



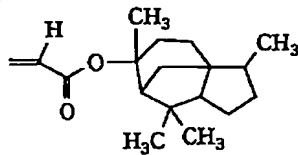
【 0 1 2 5 】

【 化 5 3 】

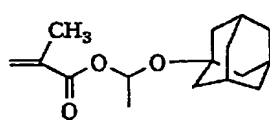
31



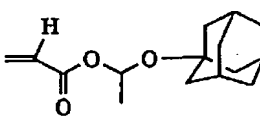
32



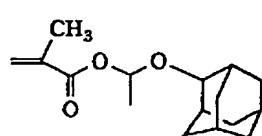
33



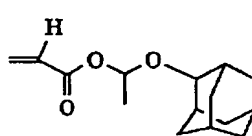
34



35



36

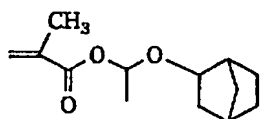


【 0 1 2 6 】

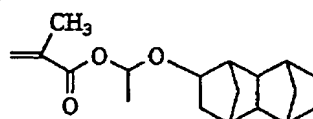
【 化 5 4 】

61

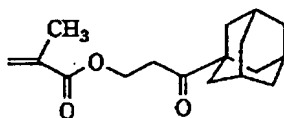
37



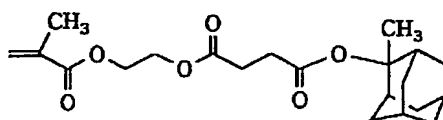
38



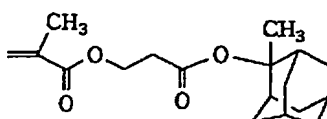
39



40



41



【0127】上記一般式 (II) において、 $R_{11}'$ 、 $R_{12}'$  は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $Z'$  は、結合した2つの炭素原子 (C-C) を含み、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【0128】上記  $R_{11}'$ 、 $R_{12}'$  におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。上記  $R_{11}'$ 、 $R_{12}'$ 、 $R_{11}' \sim R_{12}'$  におけるアルキル基としては、炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基である。

【0129】上記のアルキル基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができ、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

【0130】上記  $Z'$  の脂環式構造を形成するための原子団は、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素の繰り返し単位を樹脂に形成する原子団であり、中でも有橋

式の脂環式炭化水素の繰り返し単位を形成する有橋式脂環式構造を形成するための原子団が好ましい。形成される脂環式炭化水素の骨格としては、前記脂環式部分構造例Aと同様のものを挙げることができる。

【0131】好ましい有橋式の脂環式炭化水素の骨格としては、前記脂環式部分構造Aのうち、(5)、

(6)、(7)、(9)、(10)、(13)、(14)、(15)、(23)、(28)、(36)、(37)、(42)、(47)が挙げられる。

【0132】上記脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していてもよい。そのような置換基としては、上記一般式 (II-A) あるいは (II-B) 中の  $R_{13}' \sim R_{16}'$  を挙げることができる。上記有橋式の脂環式炭化水素を有する繰り返し単位の中でも、上記一般式 (II-A) あるいは (II-B) で表される繰り返し単位が更に好ましい。

【0133】上記一般式 (II-A) あるいは (II-B) において、 $R_{13}' \sim R_{16}'$  は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_6$ 、酸の作用により分解する基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}'-\text{R}_{17}'$ 、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。 $R_6$  は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は前記の-Y基を表す。 $X$  は、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHSO}_2-$  又は  $-\text{NHSO}_2\text{NH}-$  を表す。 $\text{A}'$  は、単結合または2価の連結基を表す。また、 $R_{13}' \sim R_{16}'$  のうち少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。 $n$  は0又は1を表す。 $R_{17}'$  は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_6$ 、 $-\text{CN}$ 、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ



基、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_6$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}_6$  又は下記の一 Y 基を表す。R<sub>6</sub> は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。前記一 Y 基において、R<sub>1,1'</sub> ~ R<sub>3,0'</sub> は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表し、a、b は 1 又は 2 を表す。

【0134】本発明に係わる樹脂において、酸分解性基は、上記  $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}'-\text{R}_{1,1}'$  に含まれてもよいし、一般式 (II) の Z' の置換基として含まれてもよい。酸分解性基の構造としては、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}_1-\text{R}_{0,0}$  で表される。式中、R<sub>0,0</sub> としては、t-ブチル基、t-アミル基等の 3 級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-プトキシエチル基、1-イソプトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の 1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、3-オキソアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3-オキソシクロヘキシルエステル基、2-メチル-2-アダマンチル基、メバロニックラクトン残基等を挙げることができる。X<sub>1</sub> は、上記 X と同義である。

【0135】上記 R<sub>1,3'</sub> ~ R<sub>1,6'</sub> におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0136】上記 R<sub>6</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>1,3'</sub> ~ R<sub>1,6'</sub> におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。

【0137】上記 R<sub>6</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>1,3'</sub> ~ R<sub>1,6'</sub> における環状炭化水素基としては、例えば環状アルキル基、有橋式炭化水素であり、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基等を挙げることができる。上記 R<sub>1,3'</sub> ~ R<sub>1,6'</sub> のうち少なくとも 2 つが結合して形成する環としては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の炭素数 5 ~ 12 の環が挙げられる。

【0138】上記 R<sub>1,1'</sub> におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、プトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができる。

【0139】上記アルキル基、環状炭化水素基、アルコキシ基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシ基、アシル基、シ

アノ基、アシルオキシ基、アルキル基、環状炭化水素基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、プトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものが挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。また、アルキル基、環状炭化水素基は、上記で挙げたものが挙げられる。

【0140】上記 A' の 2 価の連結基としては、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基よりなる群から選択される単独あるいは 2 つ以上の基の組み合わせが挙げられる。上記 A' におけるアルキレン基、置換アルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。

$-\text{C}(\text{R}_6)(\text{R}_6)-$

式中、R<sub>6</sub>、R<sub>6</sub> は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、プトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。r は 1 ~ 10 の整数を表す。

【0141】本発明に係る樹脂においては、酸の作用により分解する基は、前記一般式 (pI) ~ 一般式 (pV) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位、一般式 (II) で表される繰り返し単位、及び後記共重合成成分の繰り返し単位のうち少なくとも 1 種の繰り返し単位に含有することができる。

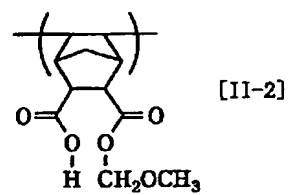
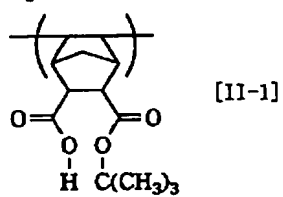
【0142】上記一般式 (II-A) あるいは一般式 (II-B) における R<sub>1,3'</sub> ~ R<sub>1,6'</sub> の各種置換基は、上記一般式 (II) における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団 Z の置換基ともなるものである。

【0143】上記一般式 (II-A) あるいは一般式 (II-B) で表される繰り返し単位的具体例として次の [II-1] ~ [II-175] が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

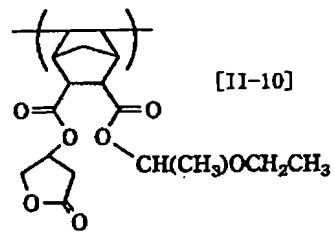
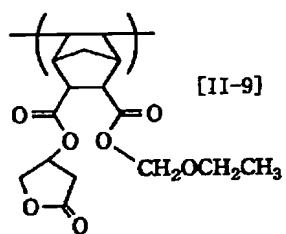
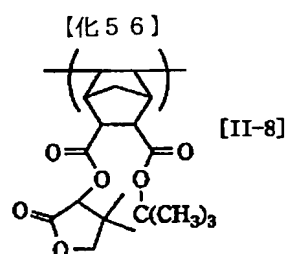
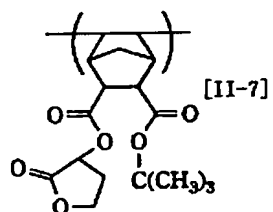
【0144】

【化 55】

65

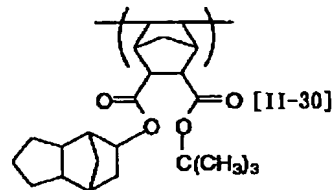
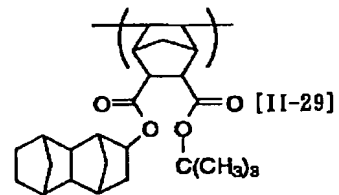
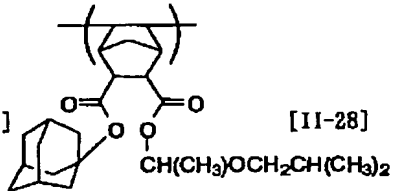
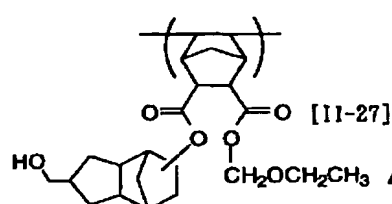
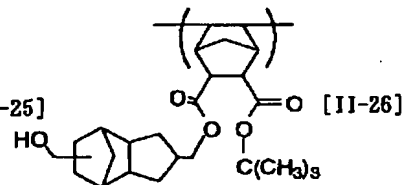
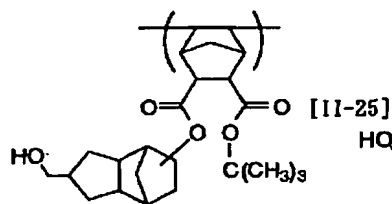
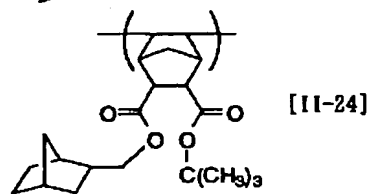
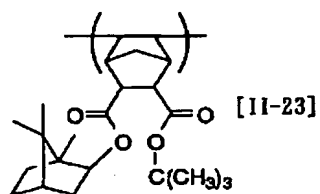
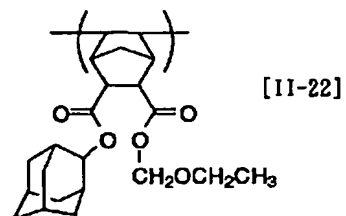
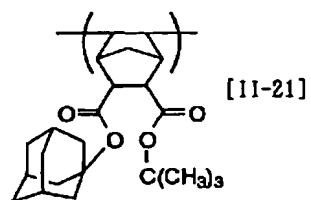


【 0 1 4 5 】



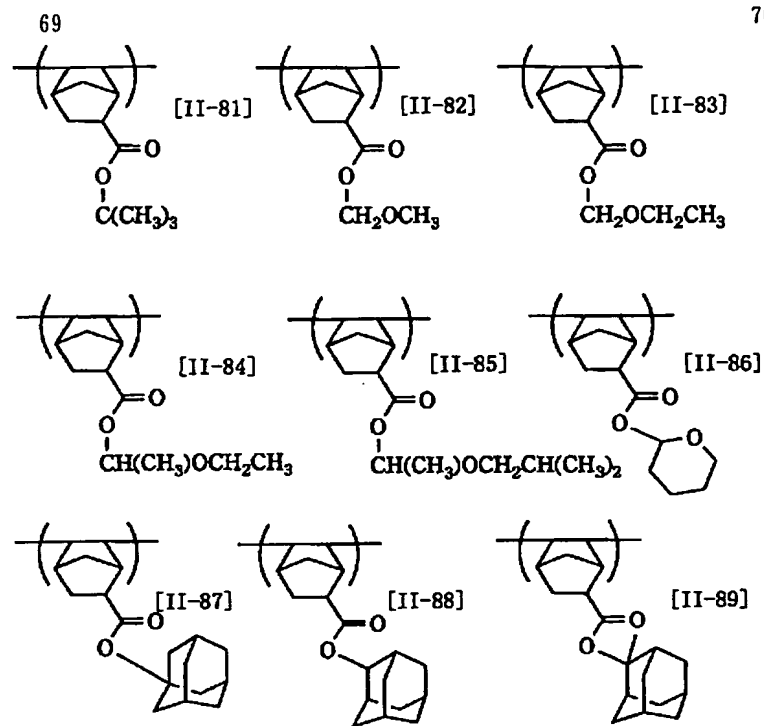
【 0 1 4 6 】

【 化 5 7 】



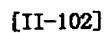
【0147】

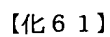
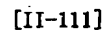
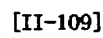
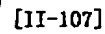
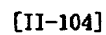
【化58】

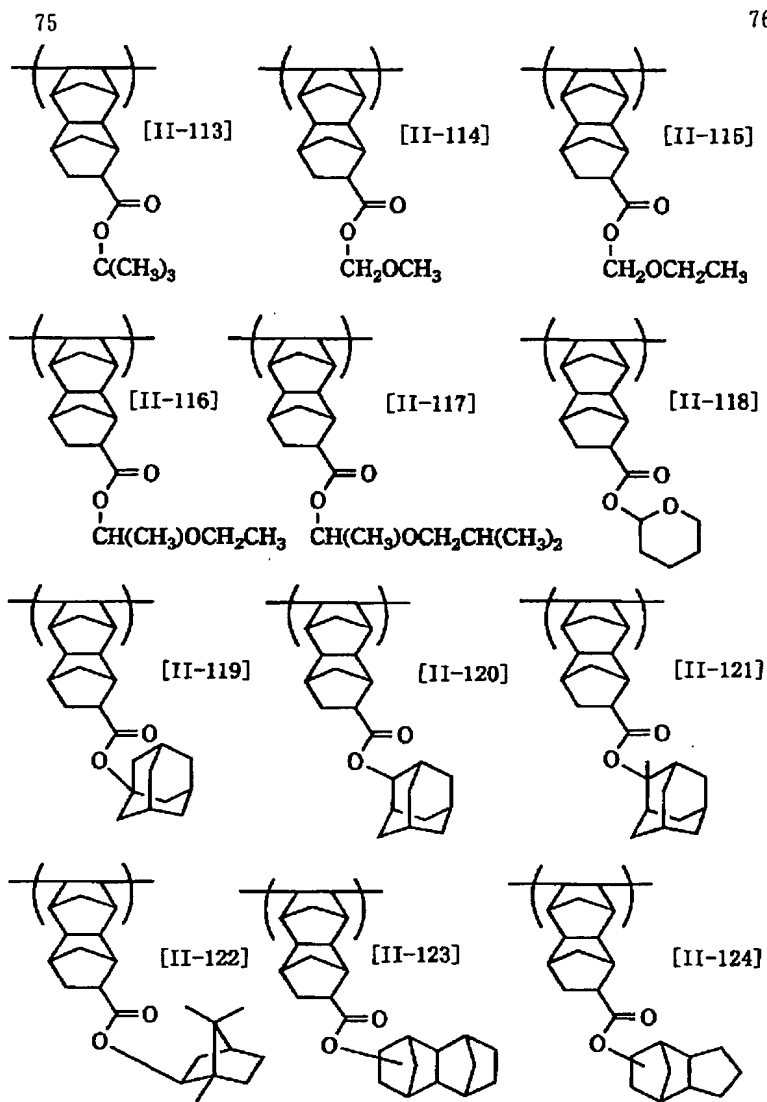


【 0 1 4 8 】

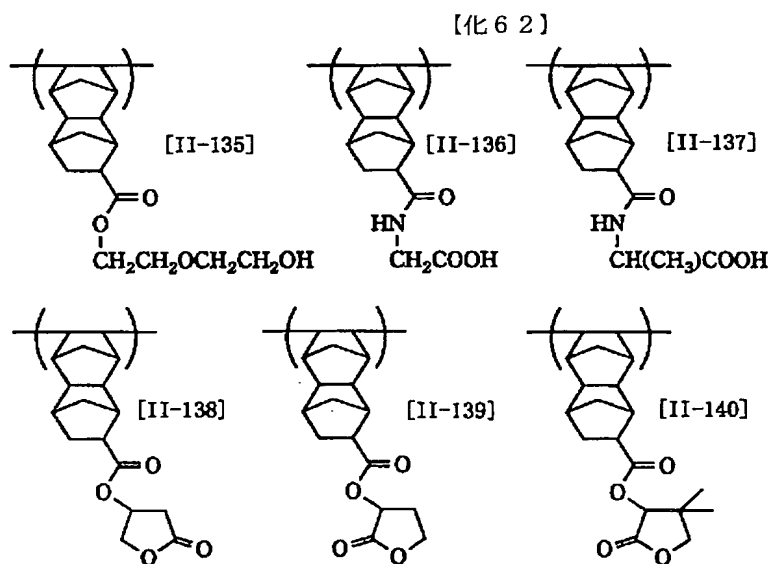
【 化 5 9 】





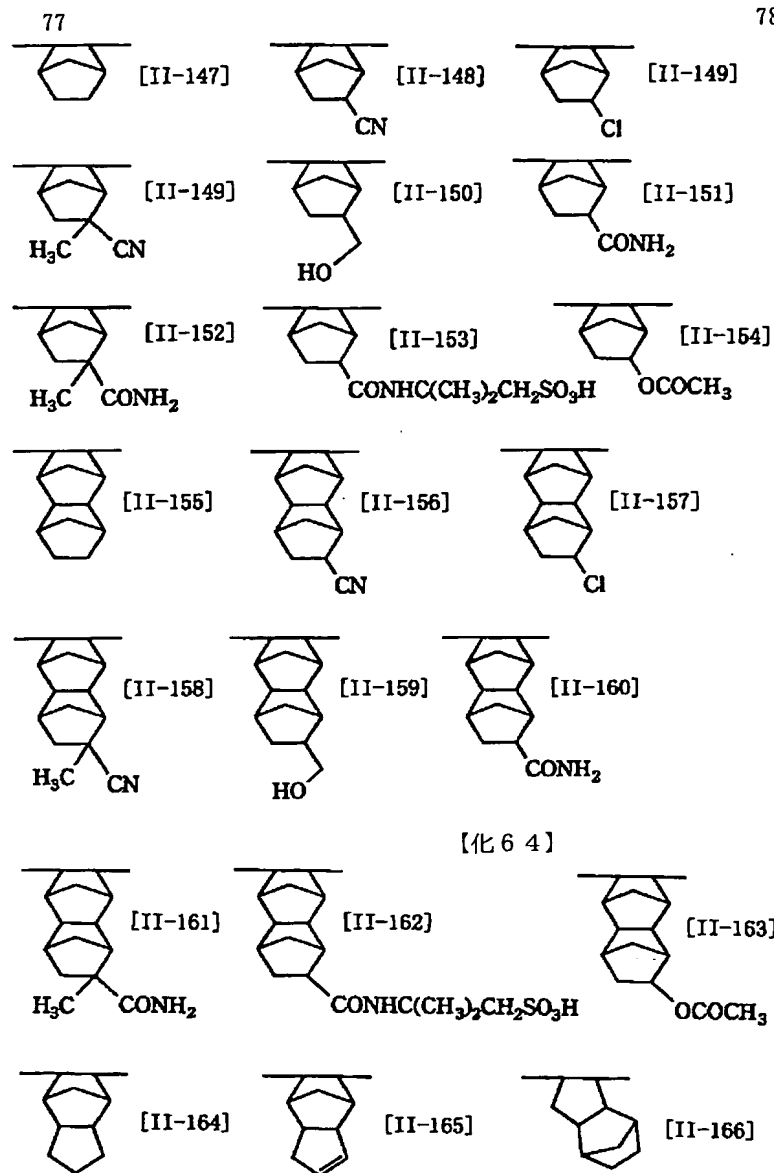


【 0 1 5 1 】



【 0 1 5 2 】

【 化 6 3 】



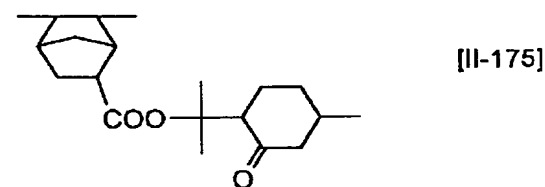
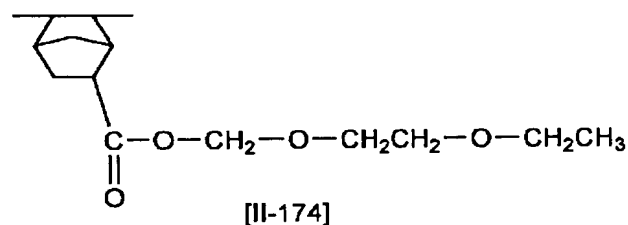
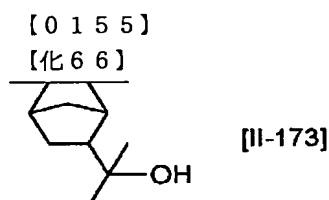
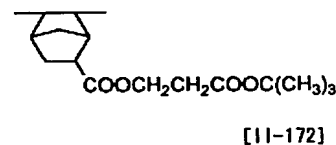
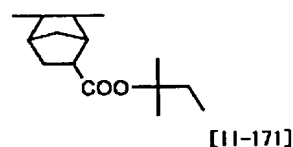
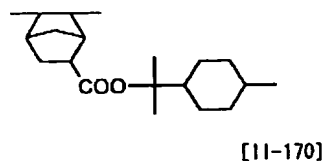
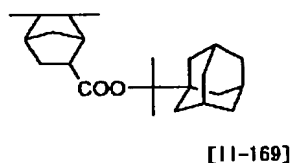
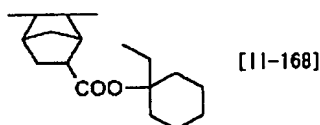
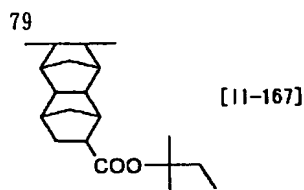
【0153】

【化64】

【0154】

【化65】

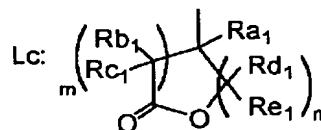
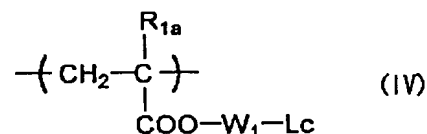




【0156】本発明の(B)成分の酸分解性樹脂は、ラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。例えば、下記一般式(IV)で表される繰り返し単位を含有することが好ましい。

【0157】

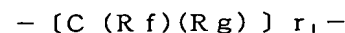
[化67]



【0158】一般式(IV)中、 $\text{R}_{1a}$ は、水素原子又はメチル基を表す。 $W_1$ は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。 $\text{Ra}_1$ 、 $\text{Rb}_1$ 、 $\text{Rc}_1$ 、 $\text{Rd}_1$ 、 $\text{Re}_1$ は各々独立に、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。 $m$ 、 $n$ は各々独立に0~3の整数を表し、 $m+n$ は、2以上6以下である。

【0159】 $\text{Ra}_1$ ~ $\text{Re}_1$ の炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基等を挙げることができる。

【0160】一般式(IV)において、 $W_1$ のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



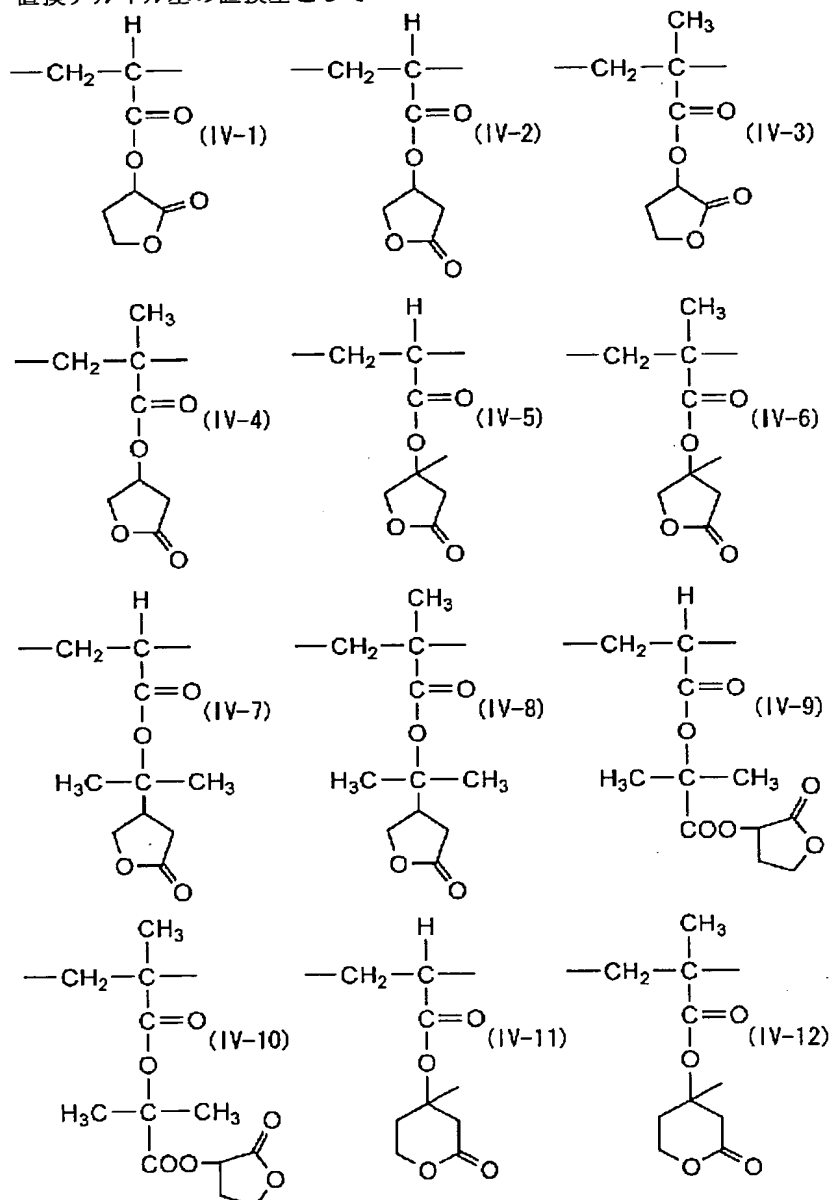
上記式中、 $\text{R}_f$ 、 $\text{R}_g$ は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基として

50 は、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げること

81

ができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1~4 のものを挙げる事ができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げる事ができる。 $r_1$  は 1~10 の整数である。

【0161】 上記アルキル基における更なる置換基としては、カルボキシ基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基が挙げられる。ここで 10 アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げる事ができる。置換アルキル基の置換基として



【0164】

【化69】

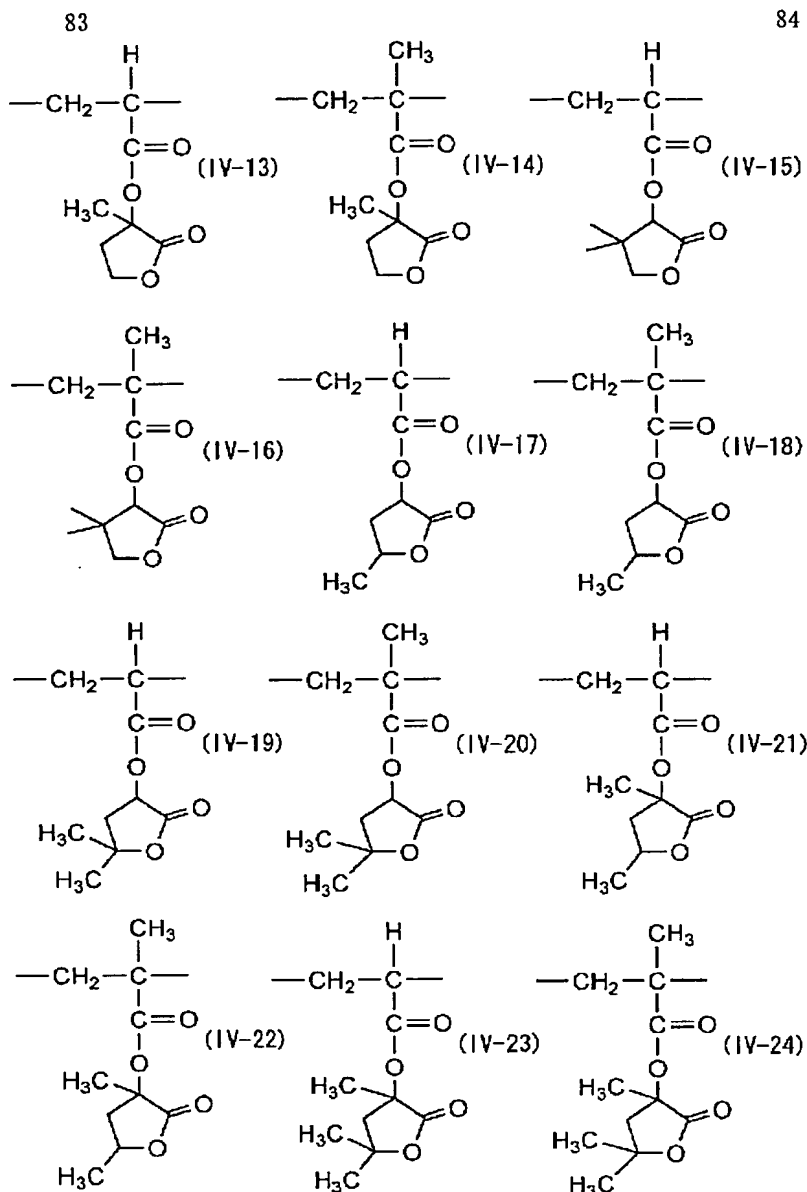
82

は、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げる事ができる。置換アルコキシ基の置換基としては、アルコキシ基等を挙げる事ができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1~4 のものを挙げる事ができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げる事ができる。

【0162】 以下、一般式 (IV) で示される繰り返し構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0163】

【化68】

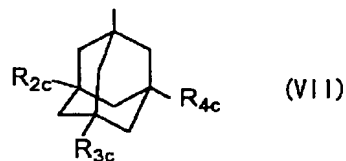


【0165】上記一般式(IV)の具体例において、露光マージンがより良好になるという点から、(IV-17)～(IV-24)が好ましい。更に一般式(IV)の構造としては、エッジラフネスが良好になるという点からアクリレート構造を有するものが好ましい。

【0166】(B)成分の酸分解性樹脂は、下記一般式(VII)で表される基を有する繰り返し単位を含有してもよい。

【0167】

【化70】



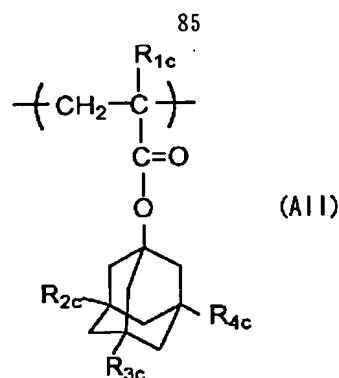
【0168】一般式(VII)中、 $R_{1c} \sim R_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_{1c} \sim R_{4c}$ のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

【0169】一般式(VII)で表される基は、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはジヒドロキシ体である。

【0170】一般式(VII)で表される基を有する繰り返し単位としては、上記一般式(II-A)又は(II-B)中の $R_{1c}' \sim R_{4c}'$ のうち少なくとも1つが上記一般式(VII)で表される基を有するもの(例えば-COOR<sub>1c</sub>のR<sub>1c</sub>が一般式(V-1)～(V-4)で表される基を表す)、又は下記一般式(AII)で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0171】

【化71】

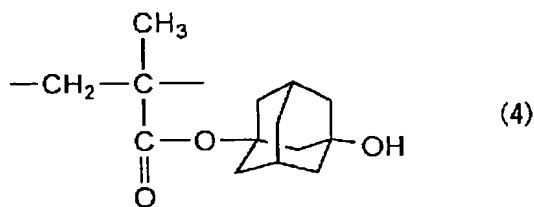
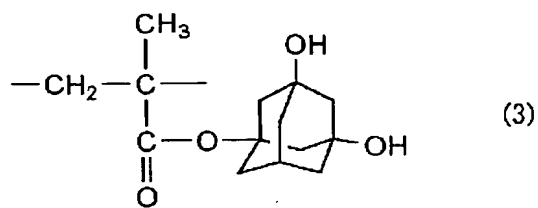
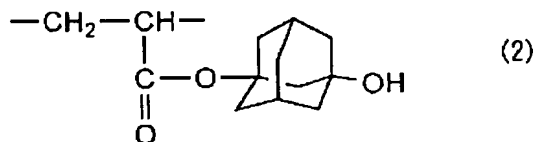
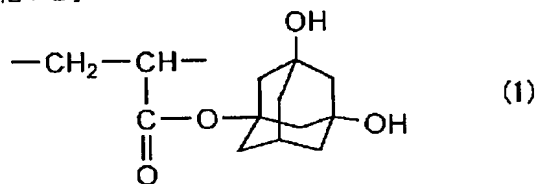


【0172】一般式 (AII) 中、 $R_{1c}$  は、水素原子又はメチル基を表す。 $R_{2c} \sim R_{4c}$  は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$  のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

【0173】以下に、一般式 (AII) で表される構造を有する繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0174】

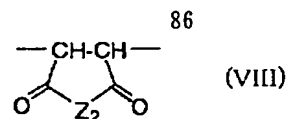
【化72】



【0175】(B) 成分の酸分解性樹脂は、下記一般式 (VIII) で表される基を有する繰り返し単位を含有してもよい。

【0176】

【化73】



【0177】一般式 (VIII) 中： $Z_2$  は、 $-O-$  又は  $-N(R_{41})-$  を表す。ここで  $R_{41}$  は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は  $-OSO_2-R_{41}$  を表す。 $R_{41}$  は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟腦残基を表す。

【0178】上記  $R_{41}$  及び  $R_{42}$  におけるアルキル基としては、炭素数 1～10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1～6 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基である。上記  $R_{41}$  及び  $R_{42}$  におけるハロアルキル基としてはトリフルオロメチル基、ナノフルオロブチル基、ペンタデカフルオロオクチル基、トリクロロメチル基等を挙げる事ができる。上記  $R_{42}$  におけるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げる事ができる。

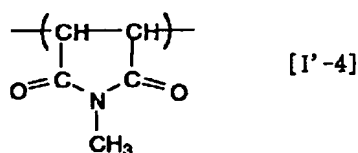
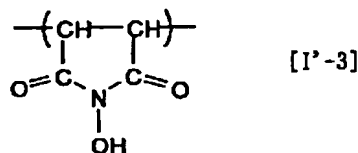
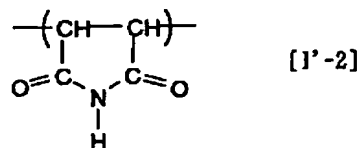
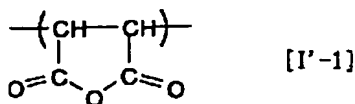
【0179】 $R_{41}$  及び  $R_{42}$  としてのアルキル基及びハロアルキル基、 $R_{42}$  としてのシクロアルキル基又は樟腦残基は置換基を有していてもよい。このような置換基としては、例えば、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ハロゲン原子 (例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子)、アルコキシ基 (好ましくは炭素数 1～4、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等)、アシル基 (好ましくは炭素数 2～5、例えば、ホルミル基、アセチル基等)、アシルオキシ基 (好ましくは炭素数 2～5、例えばアセトキシ基)、アリール基 (好ましくは炭素数 6～14、例えばフェニル基) 等を挙げる事ができる。

【0180】上記一般式 (VIII) で表される繰り返し単位的具体例として次の [I'-1]～[I'-7] が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0181】

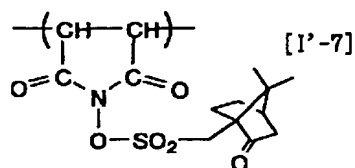
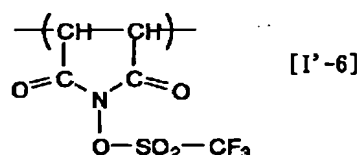
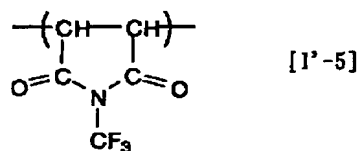
【化74】

87



【0182】

【化75】



【0183】(B)成分である酸分解性樹脂は、上記の繰返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰返し構造単位を含有することができる。

【0184】このような繰返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これにより、酸分解性樹脂に要求される性能、特に、(1)塗布

88

溶剤に対する溶解性、(2)製膜性(ガラス転移点)、(3)アルカリ現像性、(4)膜べり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、(5)未露光部の基板への密着性、(6)ドライエッチング耐性、等の微調整が可能となる。このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

- 10 【0185】その他にも、上記種々の繰返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【0186】酸分解性樹脂において、各繰返し構造単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

- 20 【0187】(B)成分の酸分解性樹脂に於いて、一般式(1-1)~(1-5)の少なくともいずれかで表される基を含有する繰返し単位の含有量は、全繰返し単位中、通常1~90モル%とすればよく、10~70モル%とすることが好ましく、20~60モル%とすることが更に好ましい。

- 【0188】酸分解性樹脂中、一般式(pI)~(pVI)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰返し単位の含有量は、全繰返し構造単位中30~70モル%が好ましく、より好ましくは35~65モル%、更に好ましくは40~60モル%である。酸分解性樹脂中、一般式(II)で表される繰返し単位の含有量は、全繰返し構造単位中10~60モル%が好ましく、より好ましくは15~55モル%、更に好ましくは20~50モル%である。

- 【0189】本発明に用いる酸分解性樹脂は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような本発明の組成物を溶解する溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は20重量%以上であり、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは40重量%以上である。反応温度は10℃~150

℃であり、好ましくは30℃～120℃、さらに好ましくは50～100℃である。

【0190】本発明に用いる樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000～200,000である。重量平均分子量が1,000未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

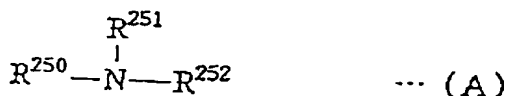
【0191】本発明のポジ型感光性組成物において、本発明に係わる全ての樹脂の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中40～99.99重量%が好ましく、より好ましくは50～99.97重量%である。

【0192】《(C)塩基性化合物》本発明のポジ型感光性組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、(C)塩基性化合物を含有することが好ましい。好ましい構造として、下記式(A)～

(E)で示される構造を挙げることができる。尚、式(B)～(E)で示される構造は、環構造の一部であってもよい。

【0193】

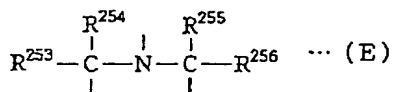
【化76】



【0194】ここでR<sup>250</sup>、R<sup>251</sup>及びR<sup>252</sup>は、各々独立に、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアミノアルキル基、炭素数1～20のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここでR<sup>250</sup>とR<sup>251</sup>は互いに結合して環を形成してもよい。

【0195】

【化77】



【0196】(式中、R<sup>253</sup>、R<sup>254</sup>、R<sup>255</sup>及びR<sup>256</sup>は、各々独立に、炭素数1～6のアルキル基を示す)。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もし

くは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられ、モノ、ジ、トリアルキルアミン、置換もしくは未置換のアニリン、置換もしくは未置換のピペリジン、モノあるいはジエタノールアミン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0197】好ましい化合物としては、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、トリ(n-ブチル)アミン、トリ(n-オクチル)アミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-ヒドロキシエチルピペリジン、2,6-ジイソプロピルアニリン、N-シクロヘキシル-N'-モルホリノエチルチオ尿素等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0198】更に好ましい化合物として、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルホリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン、置換もし

は未置換のピペリジンを挙げるができる。更に、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造を有する化合物を挙げるができる。

【0199】イミダゾール構造を有する化合物としてはイミダゾール、2、4、5-トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール等があげられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては1、4-ジアザビシクロ[2，2，2]オクタン、1、5-ジアザビシクロ[4，3，0]ノナ-5-エン、1、8-ジアザビシクロ[5，4，0]ウンデカ-7-エンなどがあげられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としてはトリアルキルスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、2-オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス(t-ブチルフェニル)スルホニウムヒドロキシド、ビス(t-ブチルフェニル)ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフェニウムヒドロキシド、2-オキソプロピルチオフェニウムヒドロキシドなどがあげられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としてはオニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン-1-カルボキシレート、パーフロロアルキルカルボキシレート等があげられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としてはトリエチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミンなどの無置換アルキルアミン、トリエタノールアミン、N-ヒドロキシエチルピペリジンなど水酸基の置換したアルキルアミンがあげられるがこれらに限定されるものではない。

【0200】本発明に係わるポジ型感光性組成物に於いて、最も好ましい塩基性化合物として、アルキルアミン構造、エーテル結合を有するアルキルアミン構造、水酸基を有するアルキルアミン構造、アニリン構造、ピリジン構造、ジアザビシクロ構造、アンモニウムヒドロキシド構造、アンモニウムカルボキシレート構造及びイミダゾール構造から選ばれる少なくとも1種の構造を有する化合物を挙げるができる。

【0201】これらの(C)塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。(C)塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物の固形分を基準として、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満では上記塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0202】《(D)フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤》本発明のポジ型感光性組成物は、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面

活性剤、シリコン系界面活性剤又はフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。本発明のポジ型感光性組成物が上記(D)界面活性剤とを含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。これらの(D)界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-59888号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号記載の界面活性剤を挙げるができる。下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げるができる。またポリシロキサンポリマーKPR-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0203】界面活性剤の使用量は、ポジ型感光性組成物全量(溶剤を除く)に対して、好ましくは0.0001~2重量%、より好ましくは0.001~1重量%である。

【0204】《(E)有機溶剤》本発明のポジ型感光性組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤に溶解して用いる。使用し得る有機溶剤としては、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。

【0205】本発明においては、有機溶剤として構造中

に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用することが好ましい。これによりレジスト液保存時のパーティクル発生を軽減することができる。水酸基を含有する溶剤としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル等を挙げることができ、これらの内でプロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルが特に好ましい。水酸基を含有しない溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、N-メチルピロリドン、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができ、これらの内で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノンが最も好ましい。水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比（重量）は、1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、更に好

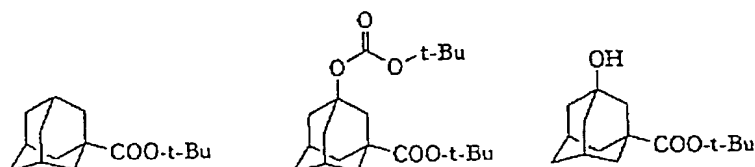
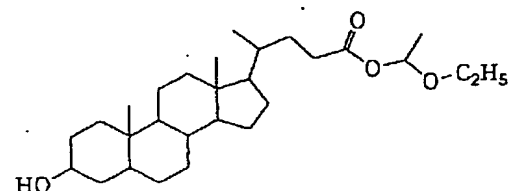
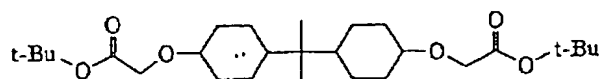
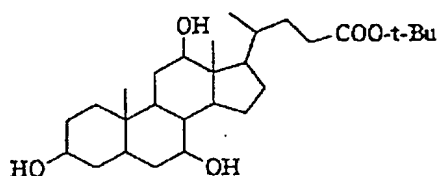
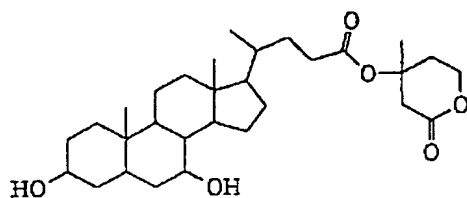
ましくは20/80～60/40である。水酸基を含有しない溶剤を50重量%以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特に好ましい。

【0206】≪(F)酸分解性溶解阻止化合物≫本発明のポジ型感光性組成物は、(F)酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有し、分子量3000以下の溶解阻止低分子化合物（以下、「(F)酸分解性溶解阻止化合物」ともいう）を含有することが好ましい。特に220nm以下の透過性を低下させないため、Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996)に記載されている酸分解性基を含むコール酸誘導体の様な、酸分解性基を含有する脂環族又は脂肪族化合物が(F)酸分解性溶解阻止化合物として好ましい。酸分解性基、脂環式構造としては、(B)成分の酸分解性樹脂のところで説明したものと同様のものが挙げられる。(F)酸分解性溶解阻止化合物の分子量は、好ましくは300～3000、更に好ましくは500～2500である。(F)酸分解性溶解阻止化合物の添加量は、ポジ型感光性組成物の全組成物の固形分に対し、好ましくは3～50重量%であり、より好ましくは5～40重量%である。以下に(F)酸分解性溶解阻止化合物の具体例を示すが、これらに限定されない。

【0207】

【化78】





【0208】≪(G) アルカリ可溶性樹脂≫本発明のポジ型感光性組成物は、酸分解性基を含有していない、

(D) 水に不溶でアルカリ現像液に可溶性樹脂を含有することができ、これにより感度が向上する。本発明においては、分子量1000～20000程度のノボラック樹脂類、分子量3000～50000程度のポリヒドロキシシチレン誘導体をこのような樹脂として用いることができるが、これらは250nm以下の光に対して吸収が大きいので、一部水素添加して用いるか、又は全樹脂量の30重量%以下の量で使用するのが好ましい。また、カルボキシル基をアルカリ可溶性基として含有する樹脂も用いることができる。カルボキシル基を含有する樹脂中にはドライエッチング耐性向上のために単環、又は多環の脂環炭化水素基を有していることが好ましい。具体的には酸分解性を示さない脂環式炭化水素構造を有するメタクリル酸エステルと(メタ)アクリル酸の共重合体あるいは末端にカルボキシル基を有する脂環炭化水素基の(メタ)アクリル酸エステルの樹脂などを挙げることができる。

【0209】≪その他の添加剤≫本発明のポジ型感光性組成物には、必要に応じてさらに染料、可塑剤、上記

(D) 成分以外の界面活性剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。本発明で使用する現像液に対する溶解促進性化合物は、フェノール性OH基を2個以上、又はカルボキシ基を1個以上有する分子量1,000以下の低分子化合物である。カルボキシ基を有する場合は上記と同じ理由で脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。これら溶解促進性化合物の好ましい添加量は、(B)酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解速度が増大する樹脂に対して2～50重量%であり、さらに好ましくは5～30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0210】このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938、特開平2-28531、米国特許第4916210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物の具体例としてはコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸などのステロイド構造を有するカルボン酸誘導体、アダマンタンカルボ

ン酸誘導体、アダマンタンジカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0211】本発明においては、上記(D)フッ素系又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0212】《使用方法》本発明の感光性組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは前記混合溶剤に溶解し、次のように所定の支持体上に塗布して用いる。すなわち、上記感光性組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例：シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布する。塗布後、所定のマスクを通して露光し、バークを行い現像する。このようにすると、良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外線である。具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F<sub>2</sub>エキシマレーザー(157nm)、X線、電子ビーム等が挙げられる。ArFエキシマレーザー(193nm)が最も好ましい。

【0213】現像工程では、現像液を次のように用いる。感光性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチル

アンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。さらに、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0214】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲は実施例によっていささかも制限されない。

【0215】〔(A)成分である光酸発生剤の合成〕

(ペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の合成) ペンタフロロベンゼンスルホンクロリド25gを氷冷下メタノール100mlに溶解させ、これに25%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液100gをゆっくり加えた。室温で3時間攪拌するとペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液が得られた。この溶液をスルホニウム塩、ヨードニウム塩との塩交換に用いた。

【0216】(トリフェニルスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネートの合成：具体例(IA-1)の合成) ジフェニルスルホキシド50gをベンゼン800mlに溶解させ、これに塩化アルミニウム200gを加え、24時間還流した。反応液を水2Lにゆっくりと注ぎ、これに濃塩酸400mlを加えて70℃で10分加熱した。この水溶液を酢酸エチル500mlで洗浄し、ろ過した後にヨウ化アンモニウム200gを水400mlに溶解したものを加えた。析出した粉体をろ取、水洗した後酢酸エチルで洗浄、乾燥するとトリフェニルスルホニウムヨージドが70g得られた。トリフェニルスルホニウムヨージド30.5gをメタノール1000mlに溶解させ、この溶液に酸化銀19.1gを加え、室温で4時間攪拌した。溶液をろ過し、これに過剰量の上記で合成したペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液を加えた。反応液を濃縮し、これをジクロロメタン500mlに溶解し、この溶液を5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、及び水で洗浄した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮するとトリフェニルスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネートが得られた。

【0217】(トリアリールスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネートの合成：具体例(IA-9)と(IIA-1)との混合物の合成) トリアリールスルホニウムクロリド50g(Fluka製、トリフェニルスルホニウムクロリド50%水溶液)を水500mlに溶解させこれに過剰量のペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液を加えると油状物質が析出してきた。上澄みをデカントで除き、得られた油状物質を水洗、乾燥するとトリアリールスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネート(具体例(IA-9)、(II

A-1) を主成分とする) が得られた。

【0218】 (ジ(4-*t*-アミルフェニル) ヨードニウムペンタフルオロベンゼンスルホネートの合成: 具体例 (IIIA-1) の合成) *t*-アミルベンゼン 60 g、ヨウ素酸カリウム 39.5 g、無水酢酸 81 g、ジクロロメタン 170 ml を混合し、これに氷冷下濃硫酸 66.8 g をゆっくり滴下した。氷冷下 2 時間攪拌した後、室温で 10 時間攪拌した。反応液に氷冷下、水 500 ml を加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を炭酸水素ナトリウム、水で洗浄した後濃縮するとジ(4-*t*-アミルフェニル) ヨードニウム硫酸塩が得られた。この硫酸塩を、過剰量のペンタフルオロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液に加えた。この溶液に水 500 ml を加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を 5% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、及び水で洗浄した後濃縮するとジ(4-*t*-アミルフェニル) ヨードニウムペンタフルオロベンゼンスルホネートが得られた。その他の化合物についても同様の方法を用いることで合成できる。

【0219】 [(B) 成分である樹脂の合成]

合成例 1 (樹脂 (1) の合成)

2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートと、6-*endo*-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-*endo*-カルボン酸- $\gamma$ -ラク톤の 5-*exo*-メタクリレートとをモル比 50/50 の割合で仕込み、N,N-ジメチルアセトアミド/テトラヒドロフラン=5/5 に溶解し、固形分濃度 20% の溶液 100 ml を調整した。6-*endo*-ヒドロキシビシクロ

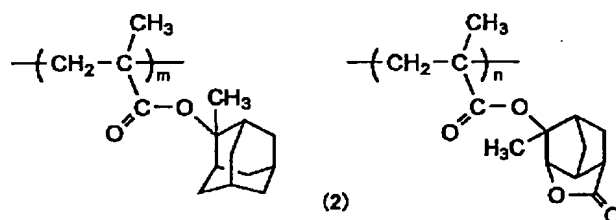
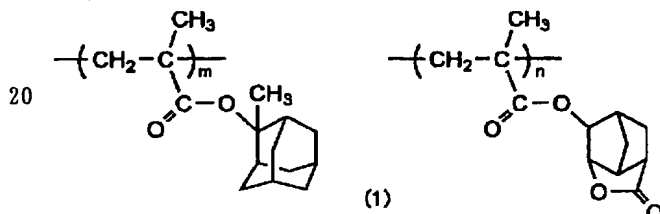
[2.2.1]ヘプタン-2-*endo*-カルボン酸- $\gamma$ -ラク톤の 5-*exo*-メタクリレートは、6-*endo*-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-*endo*-カルボン酸をアセトキシラクトン化した後、アセトキシ基をヒドロキシ基にアルカリ加水分解し、更にメタクリル酸クロリドでエステル化することに

より合成したものをを用いた。J. Chem. Soc., 227 (1959)、Tetrahedron, 21, 1501 (1965) 記載の方法によった。この溶液に和光純薬工業製 V-65 を 3 mol% 加え、これを窒素雰囲気下、3 時間かけて 60℃ に加熱した N,N-ジメチルアセトアミド 10 ml に滴下した。滴下終了後、反応液を 3 時間加熱、再度 V-65 を 1 mol% 添加し、3 時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水 3 L に晶析、析出した白色粉体を回収した。<sup>13</sup>C NMR から求めたポリマー組成は 51/49 であった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 7,200 であった。上記合成例と同様にして、樹脂 (2) ~ (19) を合成した。

【0220】 以下、樹脂 (1) ~ (19) の構造を示す。

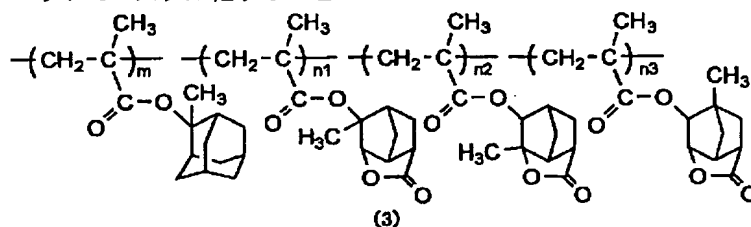
【0221】

【化 79】



【0222】

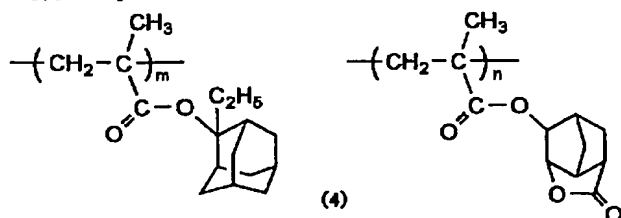
【化 80】



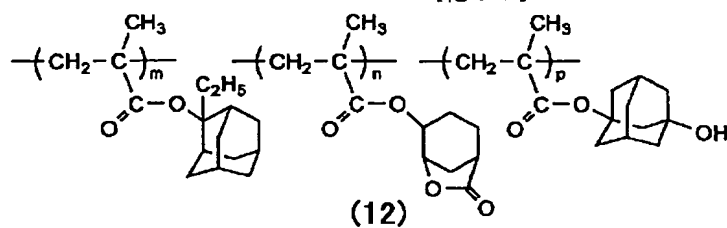
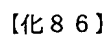
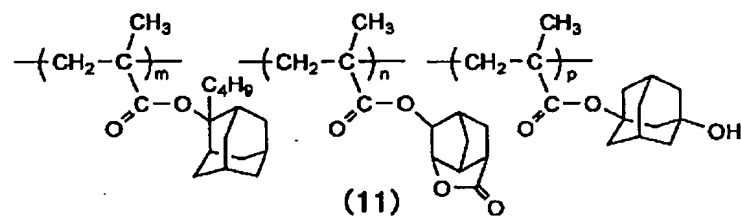
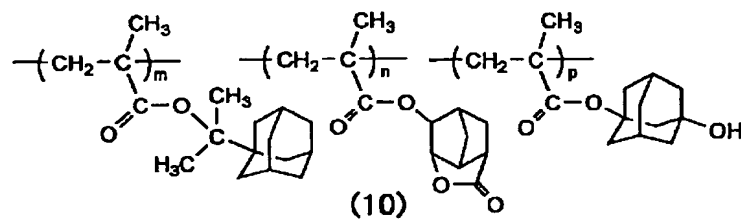
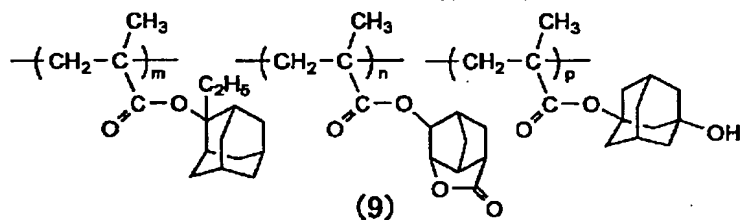
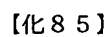
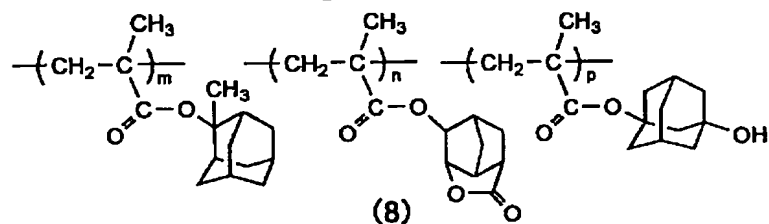
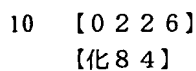
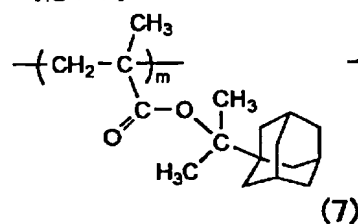
【化 82】

【0223】

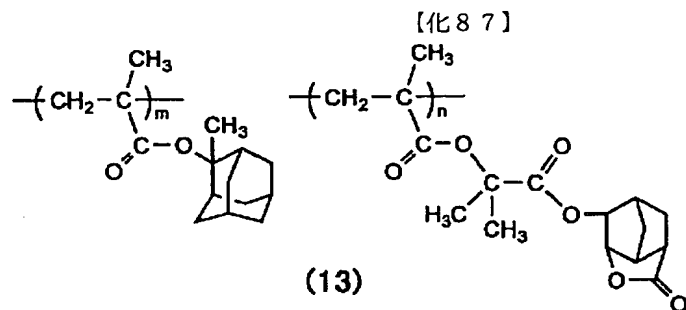
【化 81】



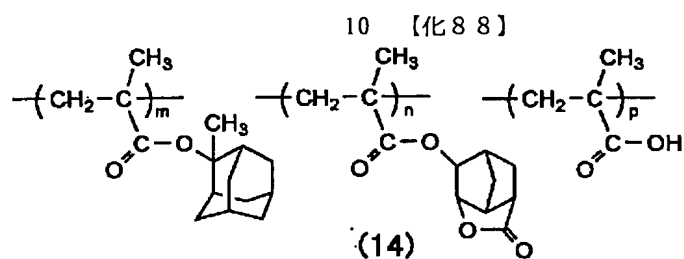
【0224】



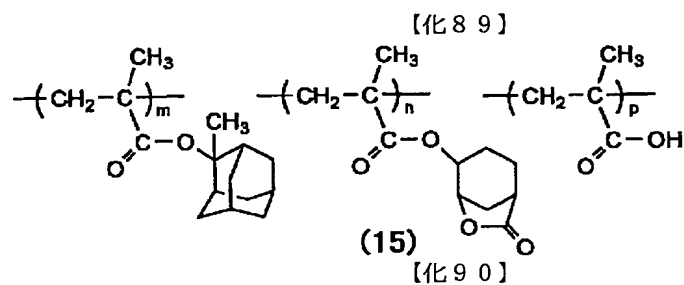
[ 0 2 2 9 ]



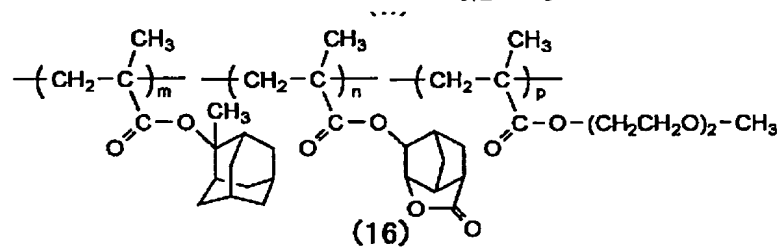
[ 0 2 3 0 ]



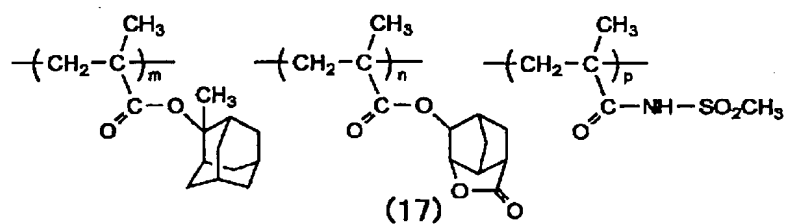
[ 0 2 3 1 ]



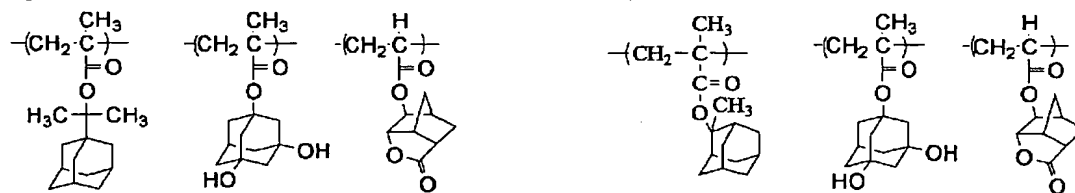
[ 0 2 3 2 ]



[ 0 2 3 3 ]



[ 0 2 3 4 ]



【0235】表1に樹脂(1)～(19)の繰り返し単位  
のモル比(各樹脂例で示した繰り返し単位と左から順  
に対応)及び重量平均分子量を示す。

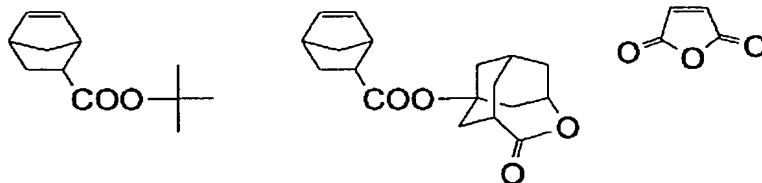
【0236】

【表1】

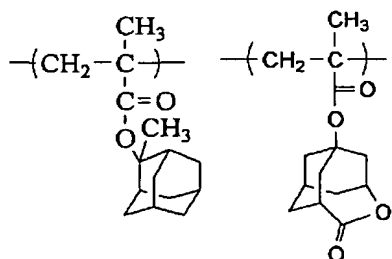
表1

| 樹脂   | 組成比(モル比)    | 重量平均分子量 |
|------|-------------|---------|
| (1)  | 51/49       | 7200    |
| (2)  | 40/60       | 11300   |
| (3)  | 50/15/15/20 | 6400    |
| (4)  | 52/48       | 8500    |
| (5)  | 35/65       | 14500   |
| (6)  | 50/50       | 10500   |
| (7)  | 49/51       | 7600    |
| (8)  | 49/31/20    | 12500   |
| (9)  | 30/50/20    | 10300   |
| (10) | 35/55/10    | 14600   |
| (11) | 40/40/20    | 13700   |
| (12) | 35/65/10    | 5600    |
| (13) | 40/60       | 9300    |
| (14) | 47/45/8     | 8900    |
| (15) | 50/45/5     | 7100    |
| (16) | 45/50/5     | 13200   |
| (17) | 40/50/10    | 6900    |
| (18) | 40/20/40    | 12300   |
| (19) | 40/20/40    | 10500   |

【0237】合成例(2) 樹脂(20)の合成



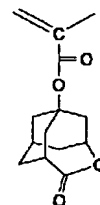
【0241】上記と同様にして樹脂(21)～(3  
0)、樹脂(32)～(39)及び比較例樹脂(4  
0)を合成した。以下、樹脂(20)～(40)の構造



2-メチル-2-アダマンタンメタクリレート、下記モ  
ノマーを40/60のモル比で仕込みメチルエチルケト  
ン/テトラヒドロフラン=5/5に溶解し、固形分濃度  
20%の溶液100mLを調製した。この溶液に和光純  
薬製V-65を2mol%加え、これを窒素雰囲気下、  
4時間かけて60℃に加熱したメチルエチルケトン10  
mLに滴下した。滴下終了後、反応液を4時間加熱、再  
度V-65を1mol%添加し、4時間攪拌した。反応  
終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水/ISOプロ  
ピルアルコール=1/1の混合溶媒3Lに晶析、析出し  
た白色粉体である樹脂(20)を回収した。

【0238】

【化93】



20 【0239】合成例(3) 樹脂(31)の合成

下記モノマー(左から順にモル比30/20/50)お  
よびTHF(反応濃度60重量%)をセパラブルフラス  
コに仕込み、窒素気流下60℃で加熱した。反応温度が  
安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-60  
1を2mol%加え反応を開始させた。12時間加熱し  
た。得られた反応混合物をテトラヒドロフランで2倍に  
希釈した後、ヘキサン/イソプロピルアルコール=1/  
1の混合溶液に投入し白色粉体を析出させた。析出し  
た粉体を濾過取り出し、乾燥、目的物である樹脂(3

30 1)を得た。

【0240】

【化94】

40 を示す。

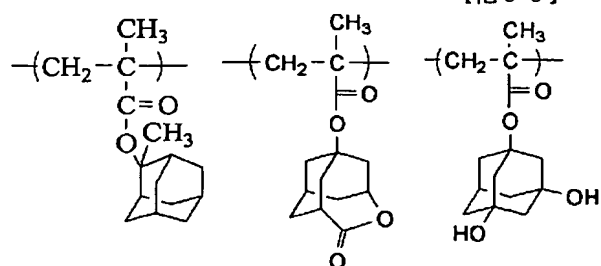
【0242】

【化95】

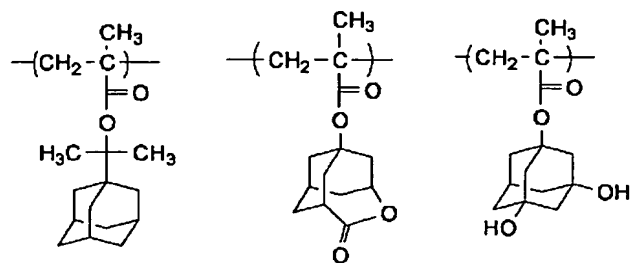
(20)

【 0 2 4 3 】

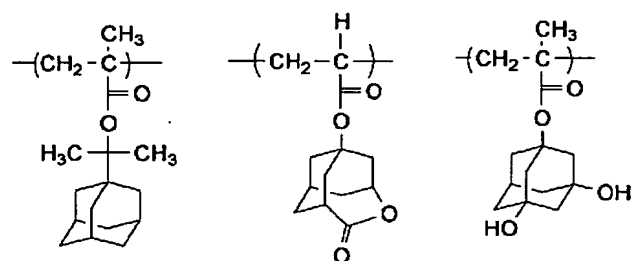
【 化 9 6 】



(21)



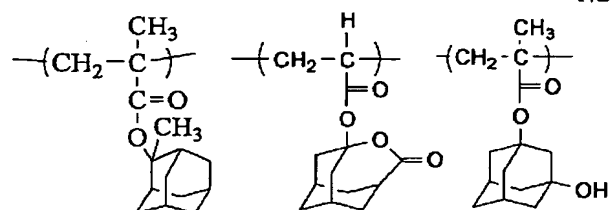
(22)



(23)

【 0 2 4 4 】

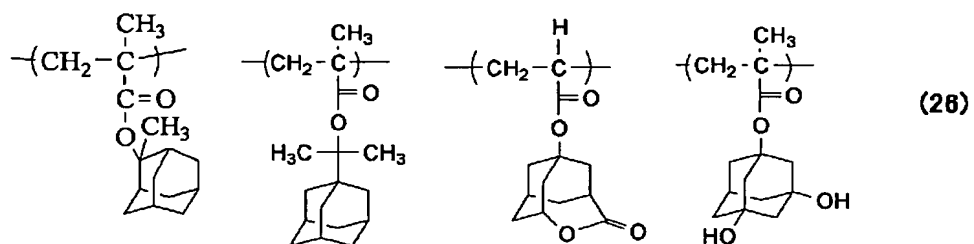
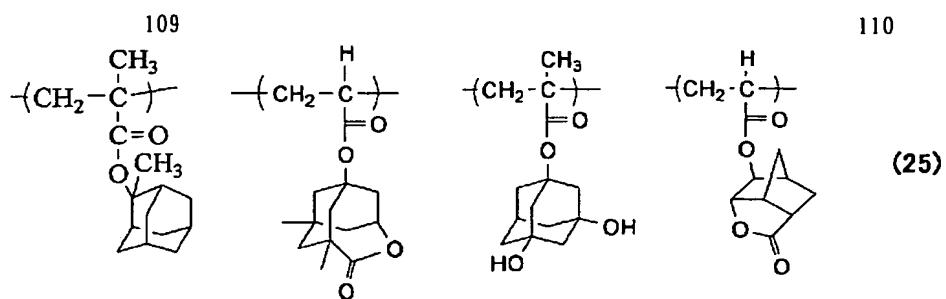
【 化 9 7 】



(24)

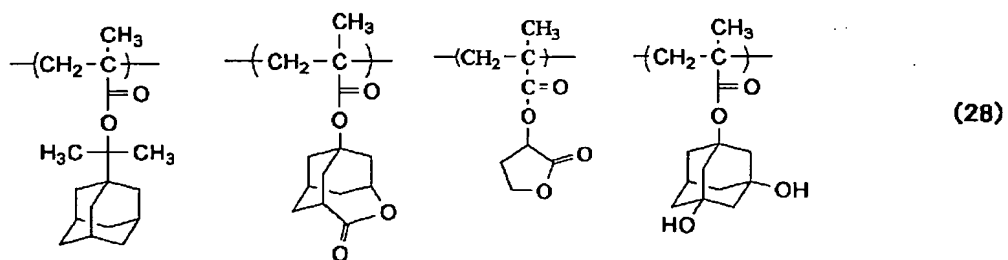
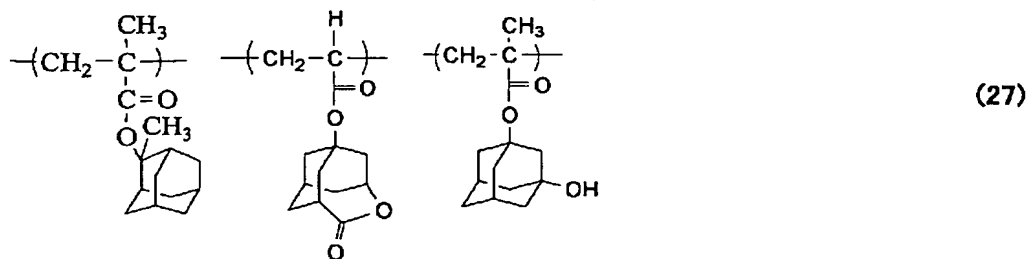
【 0 2 4 5 】

【 化 9 8 】



【 0 2 4 6 】

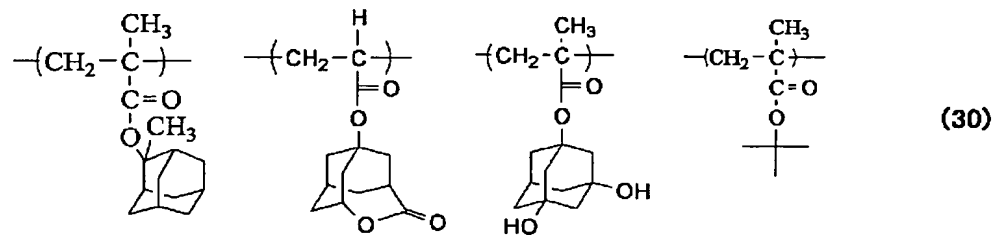
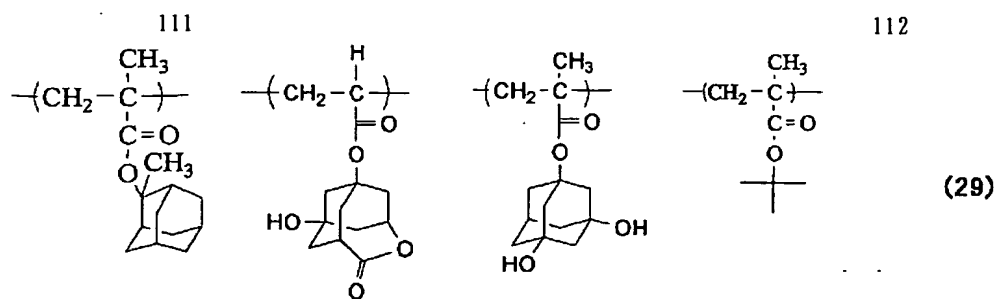
【 化 9 9 】



【 0 2 4 7 】

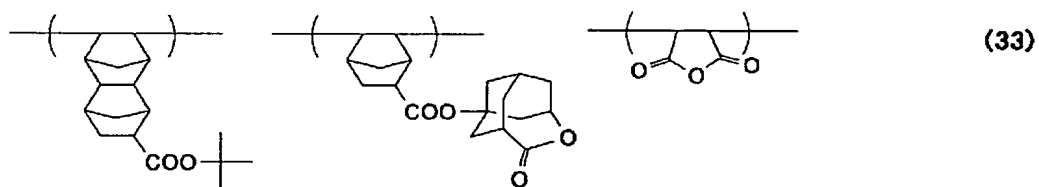
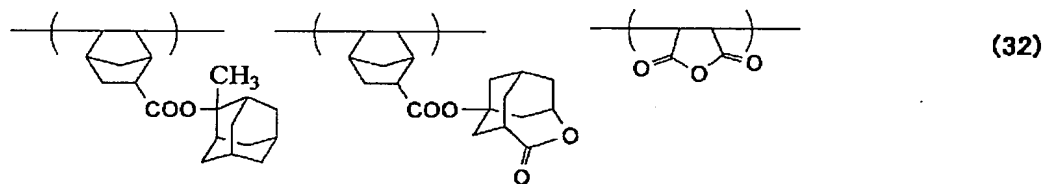
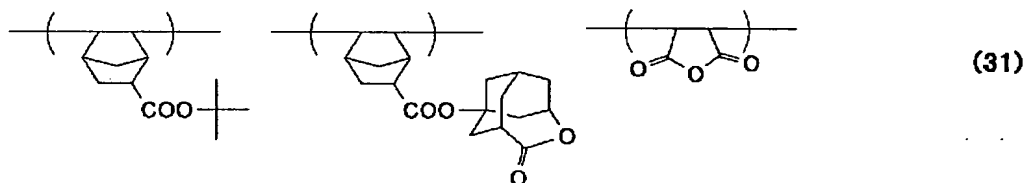
【 化 1 0 0 】





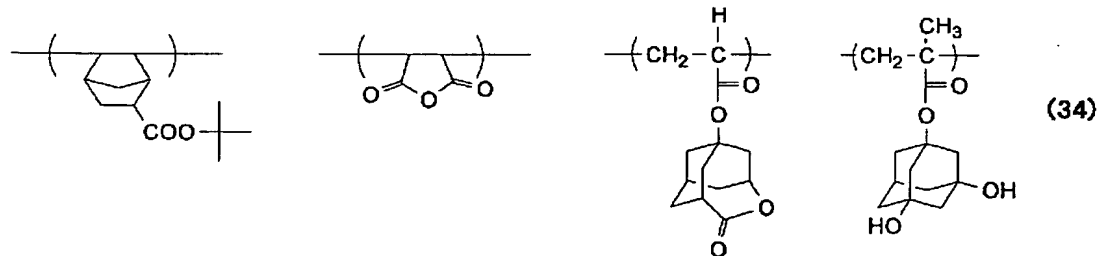
[ 0 2 4 8 ]

[化 1 0 1]



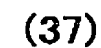
[ 0 2 4 9 ]

[化 1 0 2]



[ 0 2 5 0 ]

[化 1 0 3]



(40)

【表 2】

表2

|      | 繰り返し単位1 (mol%) | 繰り返し単位2 (mol%) | 繰り返し単位3 (mol%) | 繰り返し単位4 (mol%) | 分子量   |
|------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------|
| (20) | 40             | 60             |                |                | 12300 |
| (21) | 40             | 40             | 20             |                | 8300  |
| (22) | 30             | 50             | 20             |                | 7000  |
| (23) | 40             | 40             | 20             |                | 19800 |
| (24) | 40             | 50             | 10             |                | 9100  |
| (25) | 30             | 20             | 20             | 30             | 6900  |
| (26) | 20             | 20             | 40             | 20             | 9300  |
| (27) | 50             | 40             | 10             |                | 5600  |
| (28) | 25             | 30             | 30             | 15             | 7700  |
| (29) | 30             | 30             | 30             | 10             | 11100 |
| (30) | 40             | 40             | 10             | 10             | 8900  |
| (31) | 30             | 20             | 50             |                | 7400  |
| (32) | 25             | 25             | 50             |                | 10200 |
| (33) | 40             | 10             | 50             |                | 4900  |
| (34) | 25             | 25             | 40             | 10             | 6000  |
| (35) | 40             | 40             | 20             |                | 9300  |
| (36) | 40             | 35             | 20             | 5              | 7600  |
| (37) | 25             | 25             | 50             |                | 6500  |
| (38) | 30             | 30             | 20             | 20             | 9800  |
| (39) | 25             | 25             | 30             | 20             | 9800  |
| (40) | 50             | 50             |                |                | 5500  |

【0254】〔実施例1～39及び比較例1～2〕  
 <レジスト調整>表3～6に示す素材を溶解させ固形分濃度12%の溶液を調整し、これを0.1μmのテフロン（登録商標）フィルターでろ過して感光性組成物を調

製した。調製した組成物を下記方法で評価を行い、結果を表7～8に示した。

【0255】

【表3】

表3

|           | 樹脂<br>(10g) | 酸発生剤<br>(g)              | 塩基性<br>化合物<br>(g) | 界面<br>活性剤<br>(0.03g) | 溶剤<br>(重量比)     | その他<br>(g) |
|-----------|-------------|--------------------------|-------------------|----------------------|-----------------|------------|
| 実施例<br>1  | (1)         | IA-1(0.15)               | DBN<br>(0.02)     | W-1                  | A1=100          |            |
| 実施例<br>2  | (2)         | IA-5(0.2)                | TBAH<br>(0.02)    | W-1                  | A1=100          |            |
| 実施例<br>3  | (3)         | IA-6(0.1)                | TPI<br>(0.01)     | W-2                  | A1=100          |            |
| 実施例<br>4  | (4)         | IA-8(0.15)               | TPSA<br>(0.015)   | W-2                  | A3/B2<br>=80/20 |            |
| 実施例<br>5  | (5)         | IA-15(0.1)<br>Z1(0.05)   | HEP<br>(0.015)    | W-3                  | A2/B1<br>=90/10 |            |
| 実施例<br>6  | (6)         | IA-17(0.1)<br>Z2(0.1)    | DCMA<br>(0.02)    | W-3                  | A4/B1<br>=90/10 | LCB<br>(1) |
| 実施例<br>7  | (7)         | IA-18(0.05)<br>Z6(0.1)   | TPA<br>(0.01)     | W-4                  | A1/B1<br>=50/50 |            |
| 実施例<br>8  | (8)         | IA-19(0.05)<br>Z13(0.15) | TOA<br>(0.02)     | W-4                  | A1/B1<br>=90/10 |            |
| 実施例<br>9  | (9)         | IA-20(0.05)<br>Z30(0.15) | TBA<br>(0.01)     | W-1                  | A5/B2<br>=90/10 |            |
| 実施例<br>10 | (10)        | IA-21(0.1)<br>Z16(0.1)   | HAP<br>(0.015)    | W-1                  | A1/B1<br>=95/5  |            |

【0256】

50 【表4】

表 4

|            | 樹脂<br>(10g) | 酸発生剤<br>(g)                         | 塩基性<br>化合物<br>(g) | 界面<br>活性剤<br>(0.03g) | 溶剤<br>(重量比)     | その他<br>(g) |
|------------|-------------|-------------------------------------|-------------------|----------------------|-----------------|------------|
| 実施例<br>1 1 | ( 1 1 )     | IA-22(0.1)<br>Z21(0.3)              | TBA<br>(0.03)     | W-2                  | A1/B1<br>=90/10 |            |
| 実施例<br>1 2 | ( 1 2 )     | IA-24(0.1)<br>Z22(0.1)              | DIPA<br>(0.01)    | W-2                  | A1/B1<br>=95/5  |            |
| 実施例<br>1 3 | ( 1 3 )     | IIA-1(0.1)<br>Z34(0.1)              | TMEA<br>(0.01)    | W-3                  | A1/B1<br>=95/5  |            |
| 実施例<br>1 4 | ( 1 4 )     | IIIA-1(0.05)<br>Z31(0.15)           | TBA<br>(0.005)    | W-3                  | A1/B1<br>=95/5  |            |
| 実施例<br>1 5 | ( 1 5 )     | IVA-4(0.1)<br>Z1(0.1)               | DIPA<br>(0.01)    | W-4                  | A1/B1<br>=80/20 |            |
| 実施例<br>1 6 | ( 1 6 )     | VIA-2(0.1)<br>Z2(0.1)               | TPI<br>(0.01)     | W-4                  | A1<br>=100      |            |
| 実施例<br>1 7 | ( 1 7 )     | IA-17(0.05)<br>Z33(0.1)<br>Z42(0.1) | TPSA<br>(0.02)    | W-4                  | A1<br>=100      |            |
| 実施例<br>1 8 | ( 1 8 )     | IA-20(0.05)<br>Z33(0.15)            | HEP<br>(0.03)     | W-4                  | A1<br>=100      |            |
| 実施例<br>1 9 | ( 1 9 )     | IA-21(0.1)<br>Z33(0.1)              | DCMA<br>(0.02)    | W-4                  | A1/B1<br>=95/5  |            |
| 実施例<br>2 0 | ( 2 0 )     | IA-18(0.02)<br>Z33(0.1)<br>Z36(0.1) | TPA<br>(0.015)    | W-4                  | A1/B1<br>=95/5  |            |

【 0 2 5 7 】

【表 5】

表 5

|            | 樹脂<br>(10g) | 酸発生剤<br>(g)                          | 塩基性<br>化合物<br>(g) | 界面<br>活性剤<br>(0.03g) | 溶剤<br>(重量比)     | その他<br>(g) |
|------------|-------------|--------------------------------------|-------------------|----------------------|-----------------|------------|
| 実施例<br>2 1 | ( 2 1 )     | IA-23(0.01)<br>Z43(0.4)              | TOA<br>(0.02)     | W-1                  | A1/B1<br>=95/5  |            |
| 実施例<br>2 2 | ( 2 2 )     | IA-13(0.05)<br>Z33(0.05)<br>Z42(0.3) | TBA<br>(0.005)    | W-1                  | A1/B1<br>=80/20 |            |
| 実施例<br>2 3 | ( 2 3 )     | IA-15(0.075)<br>Z31(0.3)             | HAP<br>(0.01)     | W-2                  | A1/B1<br>=90/10 |            |
| 実施例<br>2 4 | ( 2 4 )     | IA-7(0.05)<br>Z33(0.1)<br>Z26(0.1)   | TBA<br>(0.01)     | W-2                  | A3/B2<br>=80/20 |            |
| 実施例<br>2 5 | ( 2 5 )     | IA-20(0.1)<br>Z29(0.1)               | DBN<br>(0.02)     | W-1                  | A1=100          |            |
| 実施例<br>2 6 | ( 2 6 )     | IA-22(0.02)<br>Z33(0.1)<br>Z7(0.05)  | TBAH<br>(0.02)    | W-1                  | A1=100          |            |
| 実施例<br>2 7 | ( 2 7 )     | IA-19(0.1)<br>Z8(0.1)                | TPI<br>(0.01)     | W-2                  | A1=100          |            |
| 実施例<br>2 8 | ( 2 8 )     | IA-20(0.2)<br>Z12(0.05)              | TPSA<br>(0.015)   | W-2                  | A3/B2<br>=80/20 |            |
| 実施例<br>2 9 | ( 2 9 )     | IA-17(0.01)<br>Z6(0.1)               | HEP<br>(0.015)    | W-3                  | A2/B1<br>=90/10 |            |
| 実施例<br>3 0 | ( 3 0 )     | IA-7(0.1)<br>Z13(0.1)                | DCMA<br>(0.02)    | W-3                  | A4/B1<br>=90/10 | LCB<br>(1) |

【 0 2 5 8 】

【表 6】

表 6

|           | 樹脂<br>(10g) | 酸発生剤<br>(g)                          | 塩基性<br>化合物<br>(g) | 界面<br>活性剤<br>(0.03g) | 溶剤<br>(重量比)     | その他<br>(g) |
|-----------|-------------|--------------------------------------|-------------------|----------------------|-----------------|------------|
| 実施例<br>31 | (31)        | IA-18(0.03)<br>Z33(0.1)<br>Z16(0.05) | TFA<br>(0.01)     | W-4                  | A1/B1<br>=50/50 |            |
| 実施例<br>32 | (32)        | IA-19(0.1)<br>Z38(0.3)               | TOA<br>(0.02)     | W-4                  | A1/B1<br>=90/10 |            |
| 実施例<br>33 | (33)        | IA-20(0.05)<br>Z30(0.4)              | TBA<br>(0.01)     | W-1                  | A5/B2<br>=90/10 |            |
| 実施例<br>34 | (34)        | IA-21(0.05)<br>Z33(0.1)              | HAP<br>(0.015)    | W-1                  | A1/B1<br>=95/5  |            |
| 実施例<br>35 | (35)        | IA-20(0.1)<br>Z22(0.1)               | TBA<br>(0.03)     | W-2                  | A1/B1<br>=90/10 |            |
| 実施例<br>36 | (36)        | IA-17(0.2)<br>Z33(0.05)              | DIPA<br>(0.01)    | W-2                  | A1/B1<br>=95/5  |            |
| 実施例<br>37 | (37)        | IA-20(0.05)<br>Z33(0.1)<br>Z42(0.2)  | TMEA<br>(0.01)    | W-3                  | A1/B1<br>=95/5  |            |
| 実施例<br>38 | (38)        | IA-1(0.15)                           | TBA<br>(0.005)    | W-3                  | A1/B1<br>=95/5  |            |
| 実施例<br>39 | (39)        | IA-5(0.2)                            | DIPA<br>(0.01)    | W-4                  | A1/B1<br>=80/20 |            |
| 比較例<br>1  | (40)        | IA-1(0.15)                           | DBN<br>(0.02)     | W-1                  | A1<br>=100      |            |
| 比較例<br>2  | (1)         | Z1(0.15)                             | DBN<br>(0.02)     | W-1                  | A1<br>=100      |            |

【0259】(表3～6に於ける略号の説明)

DBN; 1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン

TPI; 2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール

TPSA; トリフェニルスルホニウムアセテート

HEP; N-ヒドロキシエチルピペリジン

DCMA; ジシクロヘキシルメチルアミン

TPA; トリベンチルアミン

TOA; トリ-n-オクチルアミン

TBA; トリ-n-ブチルアミン

HAP; ヒドロキシアニチピリン

TBAH; テトラブチルアンモニウムヒドロキシド

TMEA; トリス(メトキシエトキシエチル)アミン

DIPA; 2, 6-ジイソプロピルアニリン

LCB; リトコール酸t-ブチル

W-1; メガファックF176(大日本インキ(株)製)(フッ素系)

W-2; メガファックR08(大日本インキ(株)製)(フッ素及びシリコン系)

W-3; ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)(シリコン系)

W-4; トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)

【0260】A1; プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

A2; 2-ヘプタノン

A3; エチルエトキシプロピオネート

A4; γ-ブチロラクトン

A5; シクロヘキサノン

30 B1; プロピレングリコールメチルエーテル

B2; 乳酸エチル

【0261】<画像評価法>スピンコーターにてヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上にブリュワーサイエンス社製反射防止膜ARC25を600オングストローム均一に塗布し、100℃で90秒間ホットプレート上で乾燥した後、190℃で240秒間加熱乾燥を行った。その後、各感光性樹脂組成物をスピンコーターで塗布し120℃で90秒乾燥を行い0.30μmのレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、マスクを通してArFエキシマレーザーステッパー(ISI社製 NA=0.6)で露光し、露光後直ぐに120℃で90秒間ホットプレート上で加熱した。さらに2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃で60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥し、ラインパターンを得た。

【解像力】: 露光直後に加熱、現像処理を行ったときの0.18μmのラインアンドスペース(1:1)マスクパターンを再現する露光量における限界解像力を解像力1とし、露光後2時間経時した後加熱、現像処理を行い、上記と同一露光量における限界解像力を解像力2と

した。

〔粗密依存性〕：線幅  $0.18\mu\text{m}$  のラインアンドスペースパターン（密パターン：ラインアンドスペース  $1/1$ ）と孤立ラインパターン（疎パターン：ラインアンドスペース  $1/5$ ）に於いて、それぞれ  $0.18\mu\text{m} \pm 10\%$  を許容する焦点深度の重なり範囲を求めた。

【0262】

〔表 7〕

表 7

| 実施例 | 解像力 1<br>( $\mu\text{m}$ ) | 解像力 2<br>( $\mu\text{m}$ ) | 粗密依存性<br>(nm) |
|-----|----------------------------|----------------------------|---------------|
| 1   | 0.105                      | 0.105                      | 7.6           |
| 2   | 0.105                      | 0.105                      | 5.2           |
| 3   | 0.110                      | 0.110                      | 8.8           |
| 4   | 0.105                      | 0.105                      | 10.3          |
| 5   | 0.110                      | 0.110                      | 6.2           |
| 6   | 0.110                      | 0.110                      | 7.3           |
| 7   | 0.105                      | 0.105                      | 9.7           |
| 8   | 0.110                      | 0.110                      | 8.2           |
| 9   | 0.105                      | 0.105                      | 5.1           |
| 10  | 0.110                      | 0.110                      | 6.9           |
| 11  | 0.110                      | 0.110                      | 8.7           |
| 12  | 0.105                      | 0.105                      | 9.7           |
| 13  | 0.105                      | 0.105                      | 5.3           |
| 14  | 0.105                      | 0.105                      | 7.9           |
| 15  | 0.110                      | 0.110                      | 8.3           |
| 16  | 0.105                      | 0.105                      | 5.8           |
| 17  | 0.110                      | 0.110                      | 7.3           |
| 18  | 0.105                      | 0.105                      | 9.5           |
| 19  | 0.110                      | 0.110                      | 10.4          |
| 20  | 0.105                      | 0.105                      | 9.8           |
| 21  | 0.105                      | 0.105                      | 7.4           |
| 22  | 0.110                      | 0.110                      | 7.9           |
| 23  | 0.105                      | 0.105                      | 5.3           |
| 24  | 0.110                      | 0.110                      | 8.6           |
| 25  | 0.110                      | 0.110                      | 9.2           |

【0263】

〔表 8〕

表 8

| 実施例 | 解像力 1<br>( $\mu\text{m}$ ) | 解像力 2<br>( $\mu\text{m}$ ) | 粗密依存性<br>(nm) |
|-----|----------------------------|----------------------------|---------------|
| 26  | 0.110                      | 0.110                      | 5.5           |
| 27  | 0.105                      | 0.105                      | 9.5           |
| 28  | 0.110                      | 0.110                      | 5.8           |
| 29  | 0.105                      | 0.105                      | 8.0           |
| 30  | 0.105                      | 0.105                      | 10.3          |
| 31  | 0.110                      | 0.110                      | 9.4           |
| 32  | 0.110                      | 0.110                      | 7.0           |
| 33  | 0.110                      | 0.110                      | 5.2           |
| 34  | 0.105                      | 0.105                      | 10.5          |
| 35  | 0.110                      | 0.110                      | 8.4           |
| 36  | 0.105                      | 0.105                      | 5.9           |
| 37  | 0.110                      | 0.110                      | 7.5           |
| 38  | 0.105                      | 0.105                      | 7.2           |
| 39  | 0.105                      | 0.105                      | 8.2           |
| 比較例 | 解像力 1<br>( $\mu\text{m}$ ) | 解像力 2<br>( $\mu\text{m}$ ) | 粗密依存性<br>(nm) |
| 1   | 0.130                      | 0.140                      | 16.0          |
| 2   | 0.120                      | 0.150                      | 22.0          |

【0264】表 7～8 から、本発明に係わるポジ型感光性組成物は、解像力に優れ、レジスト膜に露光した後に後加熱までに時間が経過しても解像力が低下することがなく、且つ疎密依存性に優れていることが明らかである。

30 【0265】

〔発明の効果〕本発明により、解像力に優れ、レジスト膜に露光した後に後加熱までに時間が経過しても解像力が低下することがなく、且つ疎密依存性に優れたポジ型感光性組成物を提供することができる。